

THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

TC 1700 MAIL ROOM

APR 14 2000

RECEIVED

1752

3/

Applicant: SAKAI, Hidekazu et al

Application No.: 09/468,538

Group:

Filed: December 21, 1999

Examiner:

For: SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC LIGHT-SENSITIVE MATERIAL  
FOR MOVIE

L E T T E R

Honorable Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

April 13, 2000  
0649-0710P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	10-363002	12/21/98
JAPAN	10-363003	12/21/98

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: \_\_\_\_\_

JOHN CASTELLANO

Reg. No. 35,094

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/dp



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

特許 #3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年12月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第363002号

出 願 人

Applicant (s):

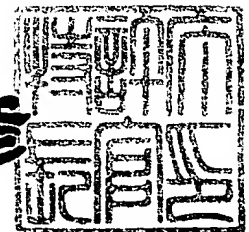
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
APR 14 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 3月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3018569

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-30940

【提出日】 平成10年12月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/22  
G03C 7/38

【発明の名称】 映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 酒井 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高橋 修

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

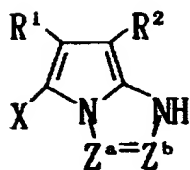
【発明の名称】 映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びマゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性のない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該シアン発色ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔C-1〕で表される化合物より選ばれるシアン色素形成カプラーの少なくとも一種を含有し、該感光性のない非発色性の親水性コロイド層の少なくとも一層が支持体と支持体に最も近い位置にある感光性ハロゲン化銀乳剤層の間に位置することを特徴とする映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔C-1〕

【化 1】

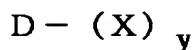


一般式〔C-1〕中、 $Z^a$ 、 $Z^b$ はそれぞれ $-C(R^3)=$ または、 $-N=$ を表す。ただし $Z^a$ 、 $Z^b$ のいずれかは、 $-N=$ であり、他方は $-C(R^3)=$ である。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引基を表し、かつ $R^1$ と $R^2$ の $\sigma_p$ 値の和は0.65以上である。 $R^3$ は水素原子または置換基を表す。 $X$ は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ または、 $X$ の基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体もしくは共重合体を形成してもよい。

【請求項 2】 前記支持体と支持体に最も近い位置にある感光性ハロゲン化銀乳剤層の間に位置する非発色性の親水性コロイド層の少なくとも一層に、一般式〔I〕で表される染料の固体微粒子分散物を含むことを特徴とする請求項 1 に

記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

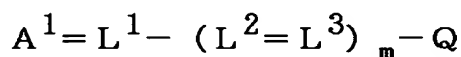
一般式〔I〕



一般式〔I〕中、Dは発色団を有する化合物残基を表し、Xはカルボン酸基を有する基を表し、yは1ないし7の整数を表す。

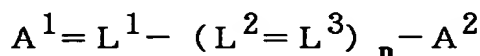
【請求項3】 前記染料が下記一般式〔II〕または〔III〕で表されることを特徴とする請求項2記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔II〕



一般式〔II〕中、 $A^1$ は酸性核を表し、Qはアリール基または複素環基を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ は各々メチン基を表し、mは0、1または2を表す。但し、一般式〔II〕の化合物は分子内にカルボン酸基を1～7個有する。

一般式〔III〕



一般式〔III〕中、 $A^1$ 及び $A^2$ は酸性核を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ は各々メチン基を表し、nは1または2を表す。但し、一般式〔III〕の化合物は分子内に解離性水素を有する基としてカルボン酸基を1～7個有する。

【請求項4】 前記染料の固体微粒子分散物を含む非発色性の親水性コロイド層において、親水性コロイドに対する染料の含有率が5重量%から30重量%の範囲である事を特徴とする請求項2ないし請求項3記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 前記染料の固体微粒子分散物が40℃以上の熱処理工程を経て調製されたものである事を特徴とする請求項2から請求項4記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、色再現性、鮮鋭度、及び耐久性が改良された映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

映画は映写時に拡大投影されるため、撮影、編集、映写の各段階で用いられる感光材料には、小さい粒状性と高い鮮鋭度が求められる。また、近年のコンピュータグラフィックスの使用による特殊効果をより効果的に見せるため、特に、映写用ポジフィルムにはより高い彩度の色再現性が求められている。

【0003】

鮮鋭度を改良する手段としては、一般的にハレーションやイラジエーションの防止が有効であり、これらの目的に染料などの着色剤が使用されている。このような目的で用いられる着色剤は下記のような性能を満足することが要求される。即ち、

- (1) 感光材料中のハロゲン化銀乳剤層に対し、化学的に悪影響を与えない事、例えば感度変化やカブリ等を与えない事。
- (2) 写真感光材料上に有害な着色を残さないために、写真処理過程で完全に脱色されるか、あるいは写真感光材料中から溶出しやすい事。
- (3) 使用目的に応じた適正な分光吸収を有する事。

【0004】

ハレーション防止に関する着色手段の一例として、特定の非感光性親水性コロイド層に微粒子のコロイド銀を含有させる方法、カーボン微粒子を分散した親水性樹脂（レジン）層を有する支持体を用いる方法、特定の非感光性親水性コロイド層に現像処理時に除去可能な染料の固体微粒子分散物を含有させる方法が知られている。特に現像処理時に除去可能な染料の固体微粒子分散物を用いる方法は、着色層の色調の制御が可能であり、目的としている色素画像の鮮鋭度向上と感度の両立がなし得、かつ現像により生成した銀でサウンドトラックを形成する映画用ポジフィルムに適用可能な優れた方法である。

【0005】

イラジエーション防止に対しては、水溶性染料を用いた着色方法が存在する。このような、染料の例としては、米国特許第4,078,933号等に記載されたオキシノール染料やその他アゾ染料、アントラキノン染料、アリリーデン染料

、スチリル染料、トリアリールメタン染料、メロシアニン染料、シアニン染料等が挙げられる。

【0006】

しかし、染料の固体分散物の導入によるハレーション防止と水溶性染料の使用によるイラジェーション防止において、鮮鋭度を向上させるために必要な量の染料を添加する場合、写真処理時における染料の溶出速度の低下が避けられず、画質上重要な性質である鮮鋭度と白地着色の低減の両立が困難である。

【0007】

これらの問題は支持体上に塗設された親水性コロイド層自身の薄層化で改良できる事が一般に知られている。即ち、薄層化により、処理時に染料は溶出し易くなり、かつより少ない量のイラジェーション防止染料で同等のイラジェーション防止効果が期待できる。

【0008】

一方、近年の映写技術の進歩により、映写時に安定した明るい光源が使用されるようになったため、映画用カラーポジフィルムには、より広いダイナミックレンジ即ち、より高い発色濃度が要求される。より高い発色濃度を実現するためには、親水性コロイド層中に、より多くのハロゲン化銀乳剤やカプラーを導入しなければならず、前記の薄層化と相反する設計が必要になる。そこで、同じ使用量でより高い発色濃度を得るために、新たな工夫が必要となった。

【0009】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族第一級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン等の色素ができ、画像が形成されることはよく知られている。この写真方式においては、減色法が用いられており、イエロー、マゼンタ、シアン色素によって色画像が形成される。

これらのうち、シアン色素画像を形成するためには、従来、フェノール、又はナフトール系カプラーが用いられている。しかしながら、これらのカプラーから形成される色素は、イエローからマゼンタの領域において好ましくない吸収を持

っているために、彩度が低く、かつ分子吸光係数も低いので、必要な濃度を得るために多量のカプラーを使用することが必要であった。

【0010】

一方、シアン画像の色相を改良するために、米国特許第4,728,598号、同4,873,183号、欧州特許出願公開第0249453A2号等に記載のヘテロ環化合物が提案されている。しかしながら、これらのカプラーは、カップリング活性が低かったり、色素の堅牢性が悪い等の致命的欠点を有している。

これらの問題を克服したカプラーとして、米国特許第5,256,526号、欧州特許第0545300号に記載のピロロトリアゾールカプラーが提案されている。

【0011】

また、映画用カラーポジフィルムは、映写機で繰り返し使用される事が多く物理的な耐久性が求められている。特に、赤スポット故障と呼ばれる、色素画像を有する親水性コロイド層に発生した傷に映写機の潤滑油が進入し、発色色素をフィルム外に抽出する事で起こる赤い点状の故障は画質上深刻な問題である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、種々検討した結果、シアンカプラーとしてピロロトリアゾールカプラーが好ましいことを見出した。そこで、優れた性質を有するピロロトリアゾールカプラーを導入した映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料について更に種々検討したところ、繰り返し映写において、映写機の潤滑油の進入によるシアン発色色素のフィルム外への抽出（いわゆる赤スポット故障）の程度が従来のものより大きくなることが分かった。

従って、本発明の目的は、第1に画質の良い映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明の目的は第2により彩度の高い色再現性を有し、かつ耐久性に優れた映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明の第3の目的は、十分な鮮鋭度と発色濃度域を有し、白地の汚染が少ない、映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0013】

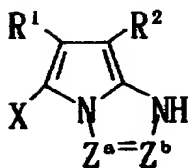
【課題を解決するための手段】

(1) 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びマゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性のない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該シアン発色ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔C-1〕で表される化合物より選ばれるシアン色素形成カプラーの少なくとも一種を含有し、該感光性のない非発色性の親水性コロイド層の少なくとも一層が支持体と支持体に最も近い位置にある感光性ハロゲン化銀乳剤層の間に位置することを特徴とする映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔C-1〕

【0014】

【化2】



【0015】

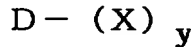
一般式〔C-1〕中、 $Z^a$ 、 $Z^b$ はそれぞれ $-C(R^3)=$ または、 $-N=$ を表す。ただし $Z^a$ 、 $Z^b$ のいずれかは、 $-N=$ であり、他方は $-C(R^3)=$ である。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引基を表し、かつ $R^1$ と $R^2$ の $\sigma_p$ 値の和は0.65以上である。 $R^3$ は水素原子または置換基を表す。 $X$ は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ または、 $X$ の基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体もしくは共重合体を形成してもよい。

【0016】

(2) 前記支持体と支持体に最も近い位置にある感光性ハロゲン化銀乳剤層の間

に位置する非発色性の親水性コロイド層の少なくとも一層に、40℃以上の熱処理工程を経て調製された一般式〔I〕で表される染料の固体微粒子分散物を含むことを特徴とする（1）に記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕

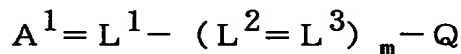


一般式〔I〕中、Dは発色団を有する化合物残基を表し、Xはカルボン酸基を有する基を表し、yは1ないし7の整数を表す。

【0017】

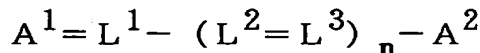
（3）前記染料が下記一般式〔II〕または〔III〕で表されることを特徴とする（2）に記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔II〕



一般式〔II〕中、 $A^1$ は酸性核を表し、Qはアリール基または複素環基を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ は各々メチン基を表し、mは0、1または2を表す。但し、一般式〔II〕の化合物は分子内にカルボン酸基を1～7個有する。

一般式〔III〕



一般式〔III〕中、 $A^1$ 及び $A^2$ は酸性核を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ は各々メチン基を表し、nは1または2を表す。但し、一般式〔III〕の化合物は分子内に解離性水素を有する基としてカルボン酸基を1～7個有する。

（4）前記染料の固体微粒子分散物を含む非発色性の親水性コロイド層において、親水性コロイドに対する染料の含有率が5重量%から30重量%の範囲にある事を特徴とする（2）ないし（3）に記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

（5）前記染料の固体微粒子分散物が40℃以上の熱処理工程を経て調製されたものである事を特徴とする（2）から（4）に記載の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値について若干説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L.P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には  $\sigma_p$  値と  $\sigma_m$  値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J.A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数  $\sigma_p$  により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式〔C-1〕で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく  $\sigma_p$  値を使用する。本発明においては今後、 $\sigma_p$  値をこのような意味で使用する。また、本発明でいう「親油性」とは室温下での水に対する溶解度が 10% 以下のものである。

#### 【0019】

本明細書中、脂肪族とは、直鎖、分岐又は環状で飽和であっても不飽和であってもよく、例えばアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、またはシクロアルケニルを表し、これらはさらに置換基を有していても良い。また、芳香族とはアリールを表し、これはさらに置換基を有していても良く、複素環（ヘテロ環）とは環内にヘテロ原子を持つものであり、芳香族基であるものをも含み、さらに置換基を有してもかまわない。本明細書中の置換基およびこれらの脂肪族、芳香族及び複素環における有してもよい置換基としては、特に規定のない限り置換可能な基であればよく、例えば脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、脂肪族カルバモイル基、芳香族カルバモイル基、脂肪族スルホ



ニル基、芳香族スルホニル基、脂肪族フルファモイル基、芳香族スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、脂肪族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシアミノ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

【0020】

以下に本発明の一般式〔C-1〕で表されるシアンカブラーについて詳しく述べる。

$Z^a$  及び  $Z^b$  はそれぞれ  $-C(R^3)=$  又は  $-N=$  を表す。但し、 $Z^a$  及び  $Z^b$  の何れか一方は  $-N=$  であり、他方は  $-C(R^3)=$  である。

【0021】

$R^3$  は水素原子又は置換基を表し、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基等を挙げることができる。これらの基は  $R^3$  で例示したような置換基で更に置換されていてもよい。

【0022】

さらに詳しくは、 $R^3$  水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アルキル基（例えば、炭素数 1～32 の直鎖、または分岐鎖アルキル基、アラキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-（3-ペンタデシルフェノキシ）プロピル、3-〔4-〔2-〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）

フェノキシ} ドデカンアミド} フェニル} プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ) プロピル)、アリール基(例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ) ブタンアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) ブタンアミド、2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} デカンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、*N*-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-{2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) ドデカンアミド} アニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ、*N*-メチル-*N*-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-*t*-ブチルフェノキシ) プロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホ

ンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル}カルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)を表す。

【0023】

$R^3$  として好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基を挙げることができる。

## 【0024】

更に好ましくはアルキル基、アリール基であり、凝集性の点からより好ましくは、少なくとも一つの置換基を有するアルキル基、アリール基であり、更に好ましくは、少なくとも一つのアルキル基、アルコキシ基、スルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミド基又はスルホンアミド基を置換基として有するアルキル基若しくはアリール基である。特に好ましくは、少なくとも一つのアルキル基、アシルアミド基又はスルホンアミド基を置換基として有するアルキル基若しくはアリール基である。アリール基においてこれらの置換基を有する際には少なくともオルト位又はパラ位に有することがより好ましい。

## 【0025】

本発明のシアンカプラーは、 $R^1$  と  $R^2$  がいずれも 0.20 以上の電子吸引性基であり、且つ  $R^1$  と  $R^2$  の  $\sigma_p$  値の和が 0.65 以上にする事でシアン画像として発色するものである。 $R^1$  と  $R^2$  の  $\sigma_p$  値の和としては、好ましくは 0.70 以上であり、上限としては 2.0 程度である。

## 【0026】

$R^1$  及び  $R^2$  はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.20 以上の電子吸引性基である。好ましくは、0.30 以上の電子吸引性基である。上限としては 1.0 以下の電子吸引性基である。

## 【0027】

$\sigma_p$  値が 0.20 以上の電子吸引性基である  $R^1$  及び  $R^2$  の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリー

ルホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 $\sigma_p$  値が 0.20 以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、 $R^3$  で挙げたような置換基を更に有してもよい。

# 【0028】

$R^1$  及び  $R^2$  を更に詳しく述べると、 $\sigma_p$  値が 0.20 以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-(4-n-ペンタデカンアミド)フェニルカルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-{3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル}カルバモイル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、iso プロピルオキシカルボニル、tert-ブチルオキシカルボニル、iso ブチルオキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基（例えば、ジメチルホスホノ）、ジアリールホスホノ基（例えば、ジフェニルホスホノ）、ジアリールホスフィニル基（例えば、ジフェニルホスフィニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えば、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、スルホニルオキシ基（メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ）、アシルチオ基（例えば、アセチルチオ、ベンゾイルチオ）、

スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル）、チオシアネート基、チオカルボニル基（例えば、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメタン、ヘプタフロロプロパン）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、ハロゲン化アルキルアミノ基（例えば、N, N-ジ-(トリフロロメチル)アミノ）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ、1, 1, 2, 2-テトラフロロエチルチオ）、 $\sigma_p$  0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル）、複素環基（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ）またはセレノシアネート基を表す。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、 $R^3$  で挙げたような置換基を更に有してもよい。

#### 【0029】

$R^1$  及び  $R^2$  の好ましいものとしては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、ハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上の  $\sigma_p$  0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、及び複素環基を挙げることができる。更に好ましくは、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アリールスルホニル基、カルバモイル基及びハロゲン化アルキル基である。 $R^1$  として最も好ましいものは、シアノ基である。 $R^2$  として特に好ましいものは、アルコキシカルボニル基であり、最も好ましいのは、分岐したアルコキシカルボニル基（特にシクロアルコキシカルボニル基）である。

【0030】

Xは水素原子または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表すが、離脱しうる基を詳しく述べればハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの基は更にR<sup>3</sup>の置換基として許容された基で置換されていてもよい。

【0031】

さらに詳しくはハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えば、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ）、アリールオキシ基（例えば、4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-エトキシカルボニルフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基（例えば、メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ）、アシルアミノ基（例えば、ジクロルアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ）、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基（例えば、メタンスルホニルアミノ、トリフルオロメタンスルホニルアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えば、エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（例えば、フェノキシカルボニルオキシ）、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基（例えば、ドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、テトラゾリルチオ）、カルバモイルアミノ基（例えば

、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、N-エチルカルバモイルオキシ、N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ)、ヘテロ環カルボニルオキシ基(例えば、モルホリノカルボニルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ)、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)、アリアルアゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)などである。Xはこれら以外に炭素原子を介して結合した離脱基としてアルデヒド類又はケトン類で4当量カブラーを縮合して得られるビス型カブラーの形を取る場合もある。又、Xは現像抑制剤、現像促進剤など写真的有用基を含んでもよい。

## 【0032】

好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルもしくはアリアルチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基である。より好ましいXは、ハロゲン原子、アルキルもしくはアリアルチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基であり、特に好ましいのはカルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基である。

## 【0033】

一般式〔C-1〕で表されるシアンカブラーは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 又はXの基が二価の基になり、二量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体若しくは共重合体を形成してもよい。高分子鎖と結合して単重合体若しくは共重合体とは一般式〔C-1〕で表されるシアンカブラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式〔C-1〕で表されるシアンカブラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に1種類以上含有されていてもよく、共重合成分として非発色性のエチレン型モノマーの1種または2種以上を含む共重合体であってもよい。一般式〔C-1〕

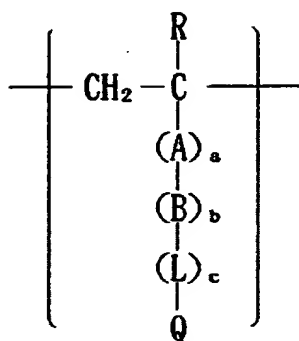


で表されるシアンカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は好ましくは下記一般式 (P) で表される。

【0034】

【化3】

一般式 (P)



【0035】

一般式 (P) 中、R は水素原子、炭素数 1~4 個のアルキル基または塩素原子を示し、A は  $\text{---CONH---}$ 、 $\text{---COO---}$  または置換もしくは無置換のフェニレン基を示し、B は置換もしくは無置換のアルキレン基、フェニレン基またはアラルキレン基を示し、L は  $\text{---CONH---}$ 、 $\text{---NHCONH---}$ 、 $\text{---NHC(=O)---}$ 、 $\text{---NHCO---}$ 、 $\text{---OCONH---}$ 、 $\text{---NH---}$ 、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{---OC(=O)---}$ 、 $\text{---C(=O)---}$ 、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---NHSO}_2\text{---}$  または  $\text{---SO}_2\text{NH---}$  を表す。a、b、c は 0 または 1 を示す。Q は一般式 [C-1] で表される化合物の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  又は X より水素原子が離脱したシアンカプラー残基を示す。重合体としては一般式 [C-1] のカプラーユニットで表されるシアン発色モノマーと芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様モノマーの共重合体が好ましい。

【0036】

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン型単量体としては、アクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -アルキルアクリル酸 (例えばメタクリル酸など) これらのアクリル酸類から誘導されるアミドもしくはエステル (例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリ

レート、*t*-ブチルアクリレート、*iso* ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタクリレート)、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、例えばビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸エステル、*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニリピリジンおよび2-および4-ビニルピリジン等がある。

## 【0037】

特にアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類が好ましい。ここで使用する非発色性エチレン型モノマーは2種以上を一緒に使用することもできる。例えばメチルアクリレートとブチルアクリレート、ブチルアクリレートとスチレン、ブチルメタクリレートとメタクリル酸、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミドなどが使用できる。

## 【0038】

ポリマーカプラー分野で周知の如く前記一般式〔C-1〕に相当するビニル系単量体と共重合させるためのエチレン系不飽和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質、例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤、例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

## 【0039】

本発明のシアンカプラーをハロゲン化銀感光材料中、好ましくは赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させるには、いわゆる内型カプラーにすることが好ましく、そのためには、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $X$ の少なくとも1つの基が所謂バラスト基(好ましくは、総炭素数10以上)であることが好ましく、総炭素数10~50であることがより好ましい。特に $R^3$ においてバラスト基を有することが好まし

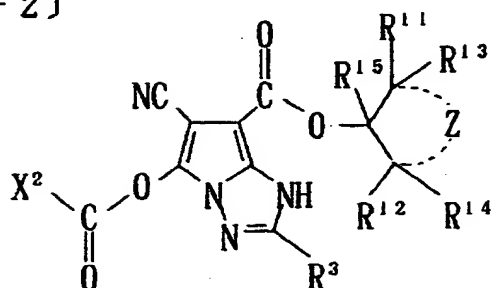
い。

一般式〔C-1〕で表されるシアンカプラーは、更に好ましくは下記一般式〔C-2〕で表される構造の化合物である。

【0040】

【化4】

一般式〔C-2〕



【0041】

一般式〔C-2〕中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としては、置換もしくは無置換の脂肪族基、または置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、更に好ましいものとしては以下に述べるものである。

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、好ましくは脂肪族基を表わし、例えば炭素数1～36の、直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-オクチル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシルを表わす。脂肪族基は、より好ましくは、炭素数1～12である。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、水素原子又は、脂肪族基を表わす。脂肪族基としては、先に $R^{11}$ 、 $R^{12}$ で挙げた基が挙げられる。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は特に好ましくは水素原子である。

【0042】

Zは、5～8員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わし、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げ

られ、更に好ましくは、炭素原子である。

Zで形成される環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピペラジン環、オキサン環、チアン環等が挙げられ、これらの環は、前述した $R^3$ で表わされるような置換基で置換されていてもよい。

Zで形成される環として好ましくは置換されてもよいシクロヘキサン環であり、特に好ましくは、4位が炭素数1~24のアルキル基（前述の $R^3$ で表わされるような置換基で置換されていてもよい）で置換されたシクロヘキサン環である。

#### 【0043】

一般式[C-2]の $R^3$ は、一般式[C-1]の $R^3$ と同義であり、特に好ましくはアルキル基またはアリール基であり、より好ましくは、置換したアリール基である。炭素数の観点からは、アルキル基の場合は、好ましくは、1~36個であり、アリール基の場合は、好ましくは、6~36個である。

アリール基の中でも、カプラー母核との結合位のオルト位にアルコキシ基が置換しているものは、カプラー由来の色素の光堅牢性が低いので好ましくない。

その点で、アリール基の置換基は、置換又は、無置換のアルキル基が好ましく、中でも、無置換のアルキル基が最も好ましい。特に、炭素数1~30個の無置換アルキル基が好ましい。

#### 【0044】

$X^2$ は、水素原子、または、置換基を表わす。置換基は、酸化カップリング反応時に $X^2-C(=O)O-$ 基の離脱を促進する基が好ましい。 $X^2$ は、中でも、ヘテロ環、置換又は無置換のアミノ基、もしくは、アリール基が好ましい。ヘテロ環としては、窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5~8員環で炭素数1~36のものが好ましい。更に好ましくは、窒素原子で結合した5員または6員環で、そのうち6員環が特に好ましい。これらの環はベンゼン環またはヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。具体例として、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ラクタム化合物、ピペリジン、ピロリジン、ピロール、モルホリン、ピラゾリジン、チアゾリジン、ピラゾリンなどが挙げられ、好ま

しくは、モルホリン、ピペリジンが挙げられ、特にモルホリンが好ましい。

#### 【0045】

置換アミノ基の置換基としては、脂肪族基、アリール基若しくはヘテロ環基が挙げられる。脂肪族基としては、先に挙げた $R^3$ の置換基が挙げられ、更にこれらは、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル）、塩素原子、水酸基、カルボキシル基などで置換されていても良い。置換アミノ基としては、1置換よりも2置換の方が好ましい。置換基としてはアルキル基が好ましい。

#### 【0046】

アリール基としては、炭素数6～36のものが好ましく、更に単環がより好ましい。具体例としては、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2,6-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル、2,4-ジクロロフェニル等が挙げられる。

#### 【0047】

本発明に用いられる一般式〔C-2〕で表されるシアンカプラーは、分子中に油溶化基をもち、高沸点有機溶媒に溶解やすく、またこのカプラー自身及びこのカプラーと発色用還元剤（現像剤）とが酸化カップリングして形成された色素が親水性コロイド層中で非拡散性であることが好ましい。

#### 【0048】

一般式〔C-2〕で表わされるカプラーは、 $R^3$ が一般式〔C-2〕で表わされるカプラー残基を含有していて二量体以上の多量体を形成していたり、 $R^3$ が高分子鎖を含有していて単重合体若しくは共重合体を形成していたりもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式〔C-2〕で表わされるカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式〔C-2〕で表わされるカプラー残基を有するシアン発色繰返し単位は重合体中に1種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色

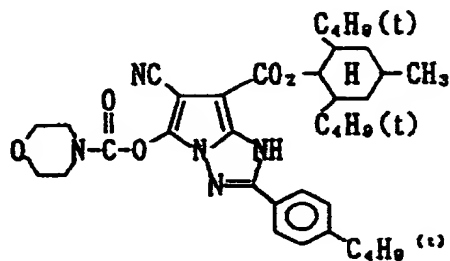
性のエチレン型モノマーの1種または2種以上を含む共重合体であってもよい。

以下に本発明定義のシアンカプラーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0049】

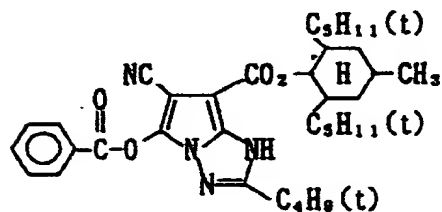
【化5】

(1)



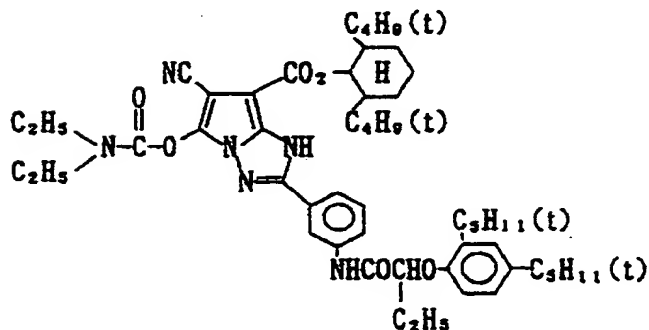
pKa 7.14

(2)

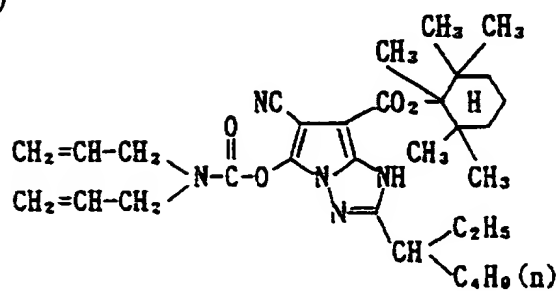


pKa 7.90

(3)



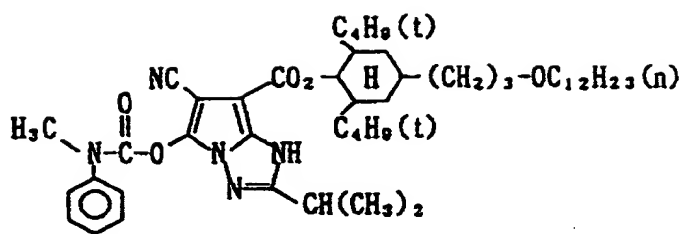
(4)



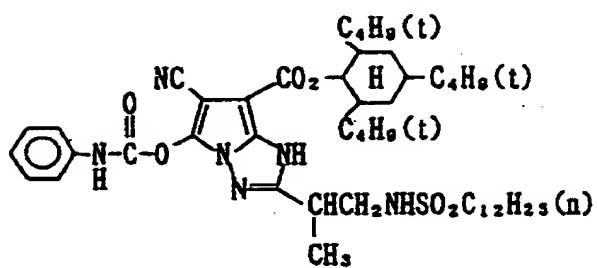
【0050】

【化 6】

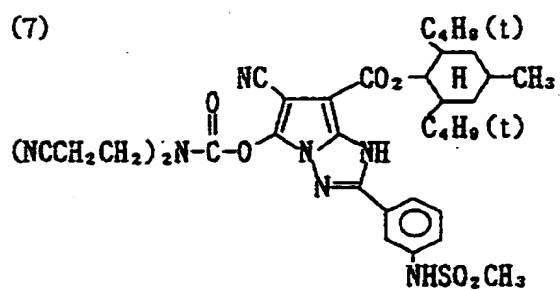
(5)



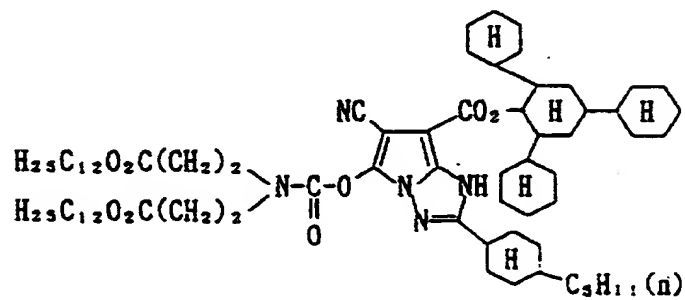
(6)



(7)



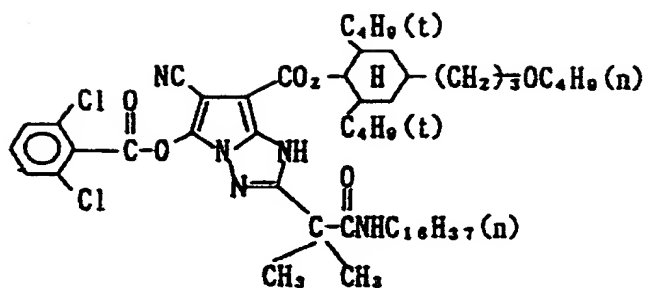
(8)



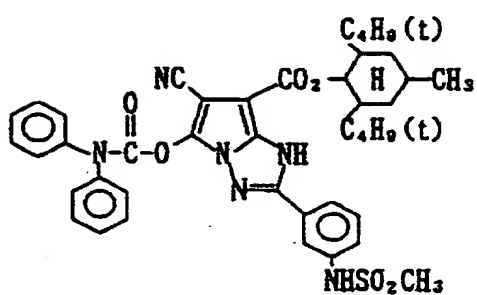
【0051】

【化 7】

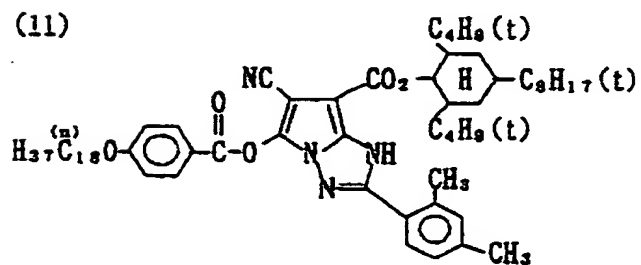
(9)



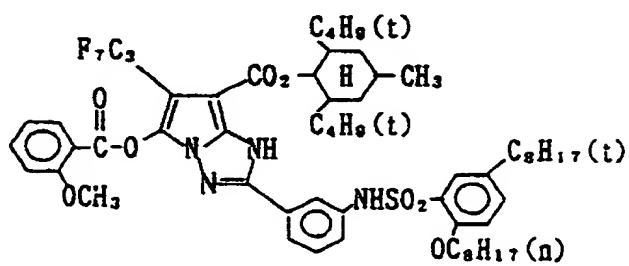
(10)



(11)



(12)

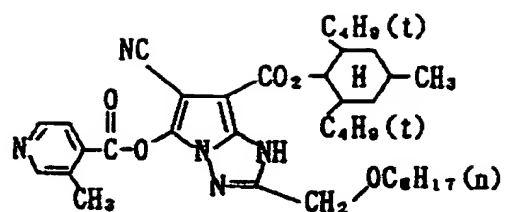


【0052】

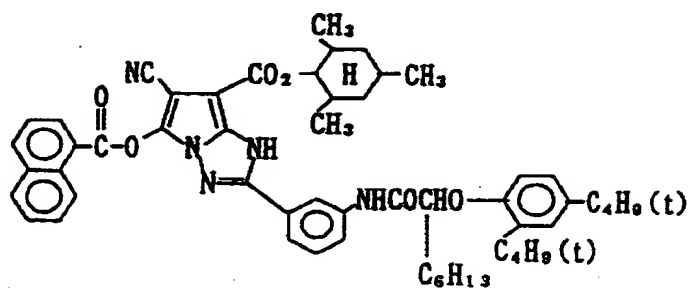


【化 8】

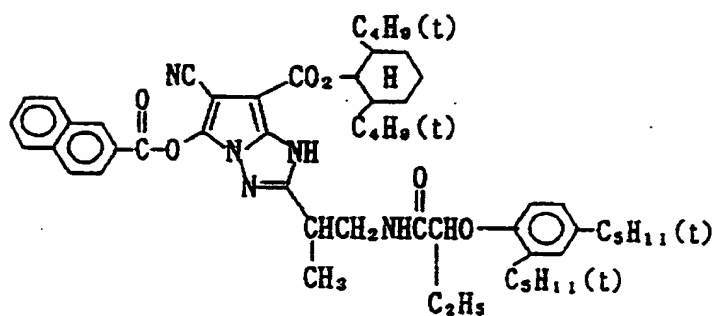
(13)



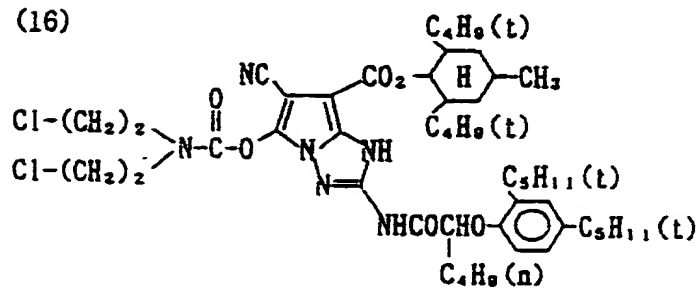
(14)



(15)



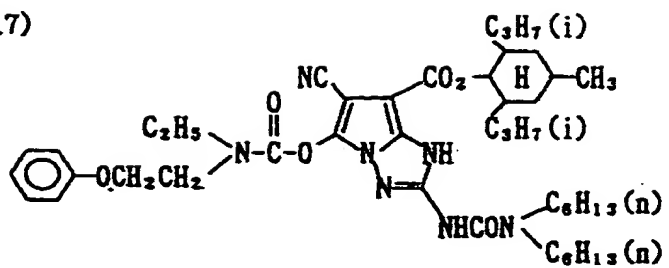
(16)



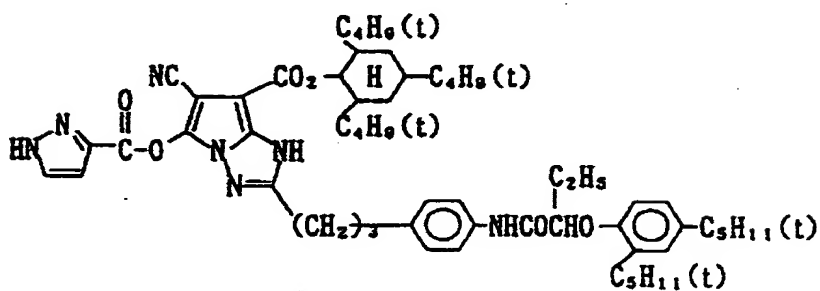
【0053】

【化 9】

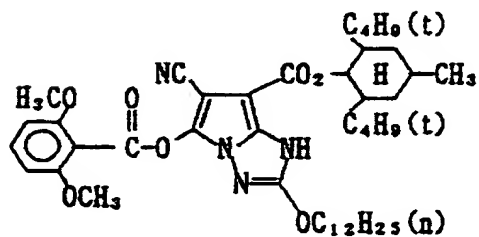
(17)



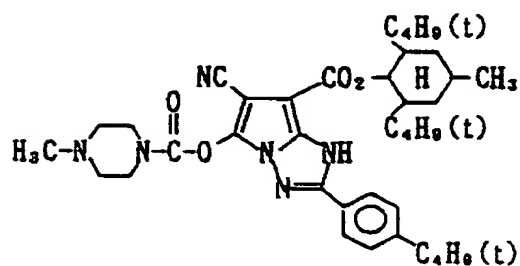
(18)



(19)



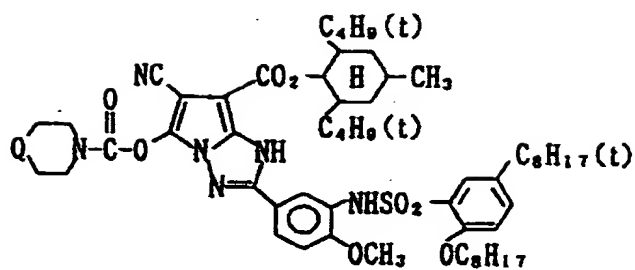
(20)



【0054】

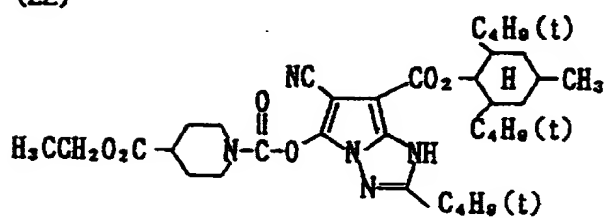
【化 10】

(21)



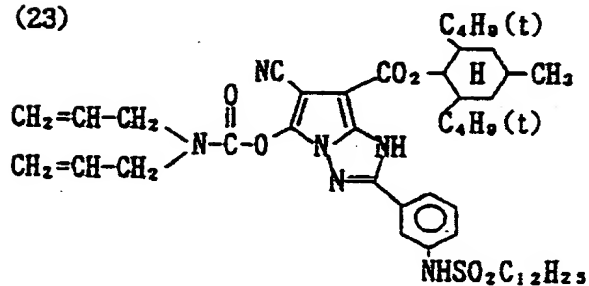
pKa 7.70

(22)

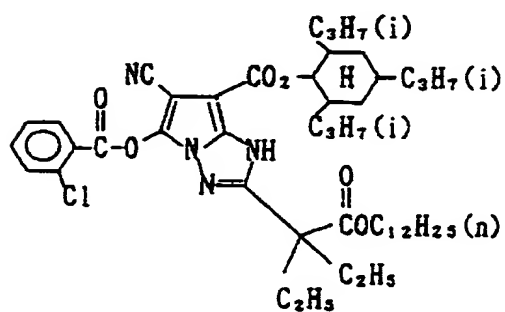


pKa 8.30

(23)



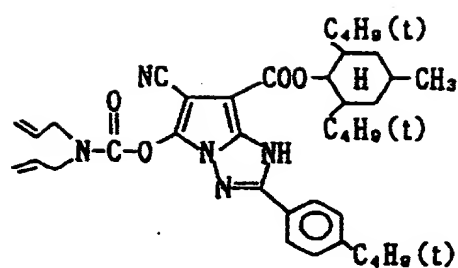
(24)



【0055】

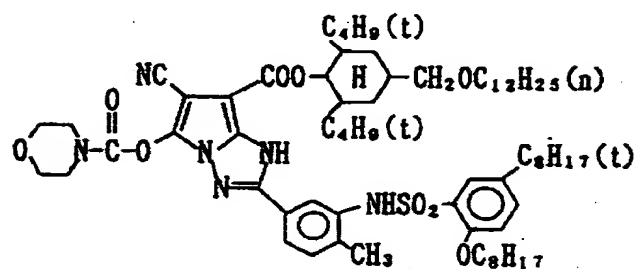
【化 11】

(25)



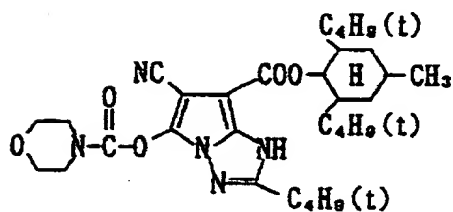
pKa 7.47

(26)



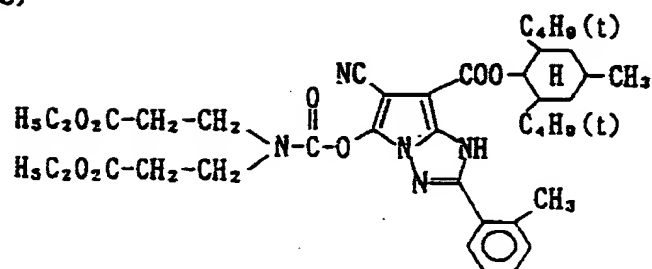
pKa 7.38

(27)



pKa 8.28

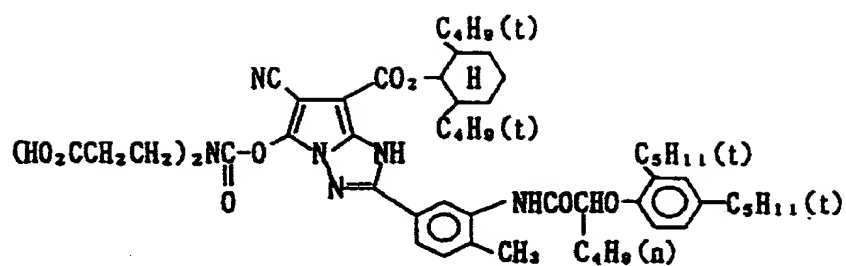
(28)



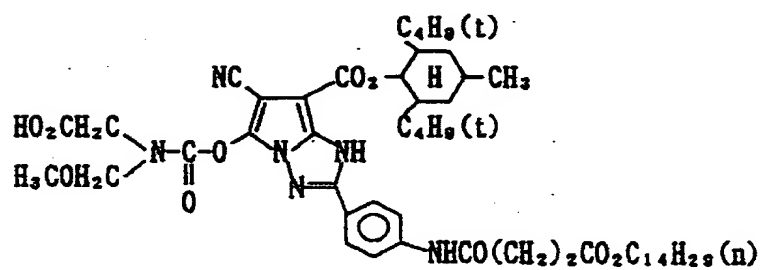
【0056】

【化 12】

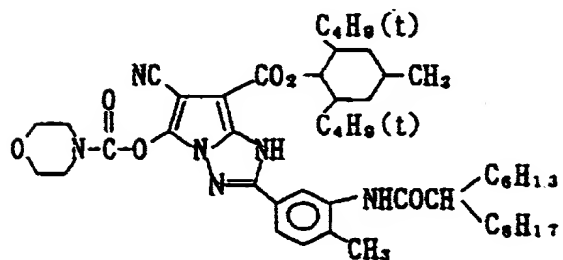
(29)



(30)



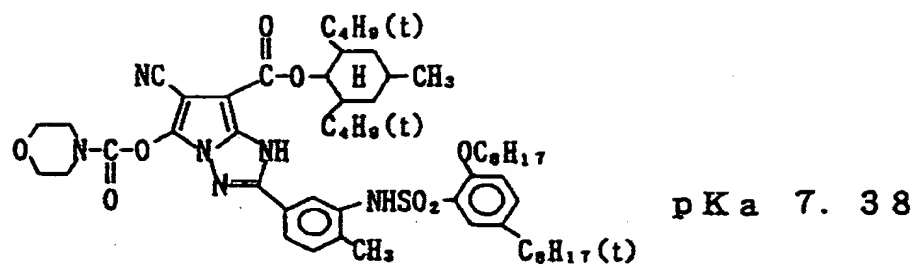
(31)



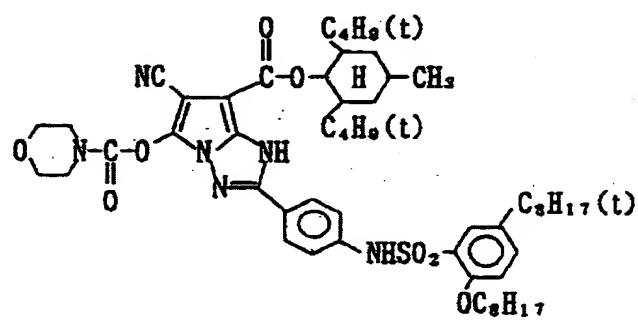
【0057】

【化 13】

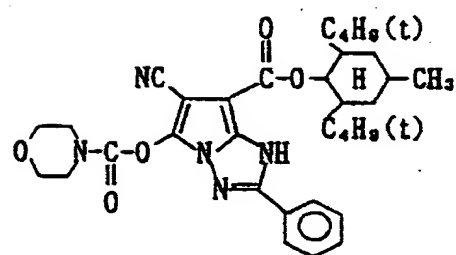
(32)



(33)



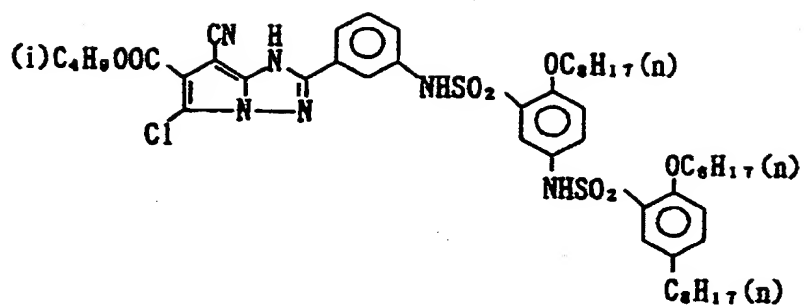
(34)



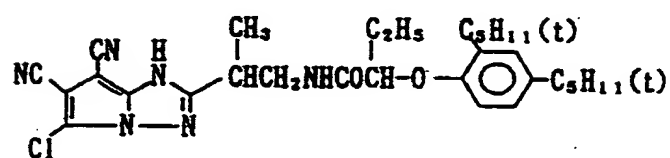
【0058】

【化 14】

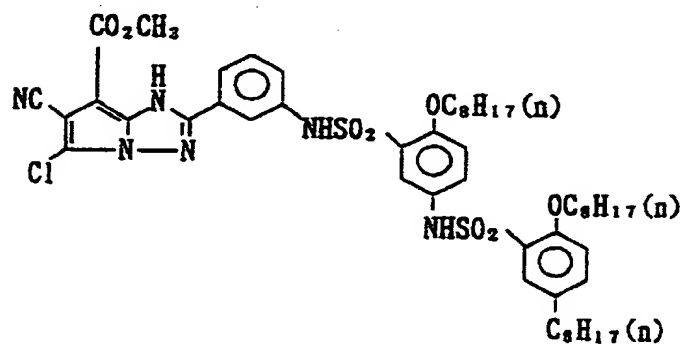
(35)



(36)



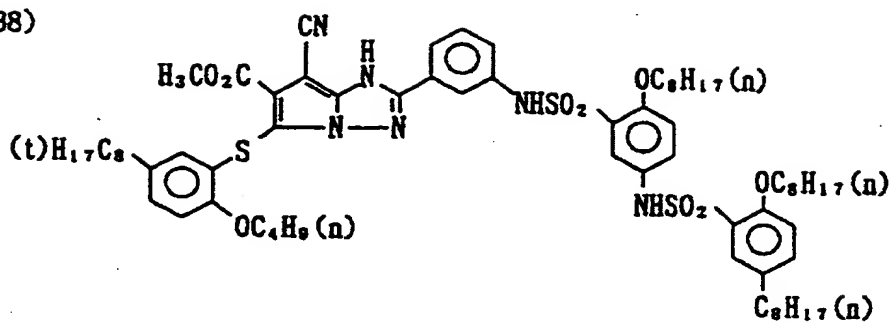
(37)



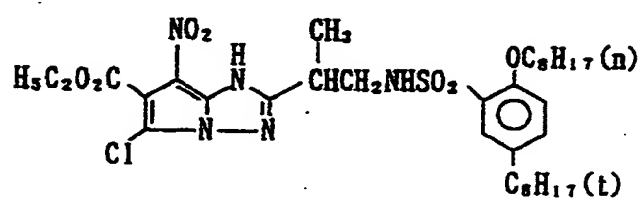
【0059】

【化 15】

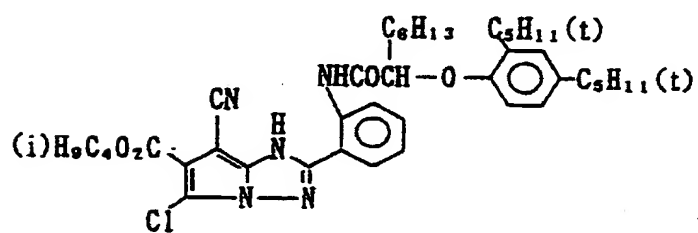
(38)



(39)



(40)

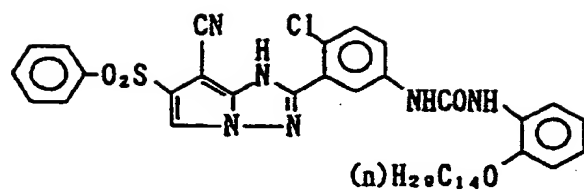


【0060】

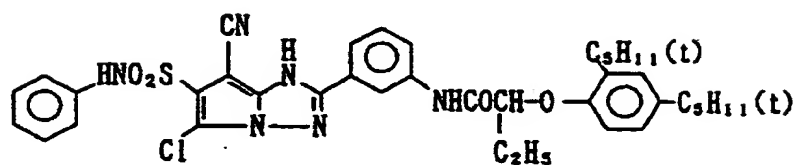


【化 16】

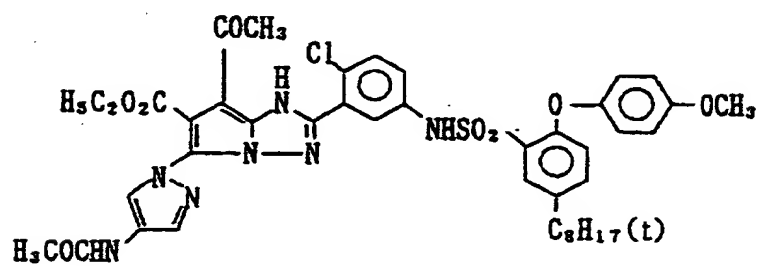
(41)



(42)



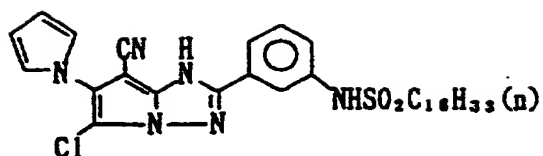
(43)



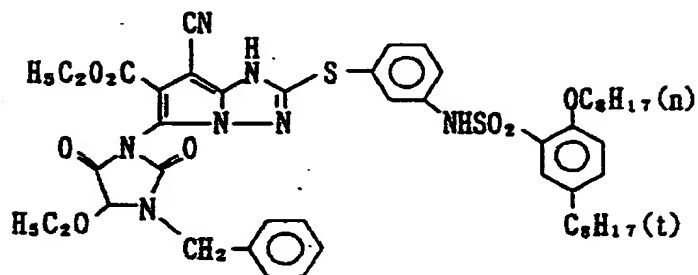
【0061】

【化 17】

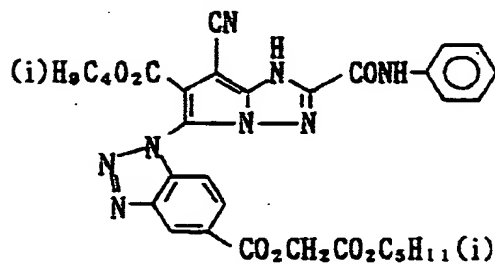
(44)



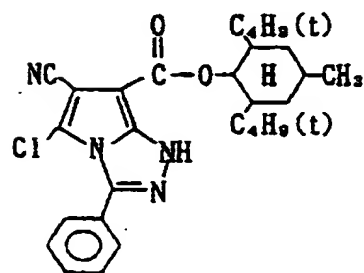
(45)



(46)



(47)



【0062】

一般式〔C-1〕で表わされるシアンカプラーは、公知の方法、例えば、特開平5-150423号、同5-255333号、同5-202004号、同7-48376号に記載の方法にて合成する事ができる。

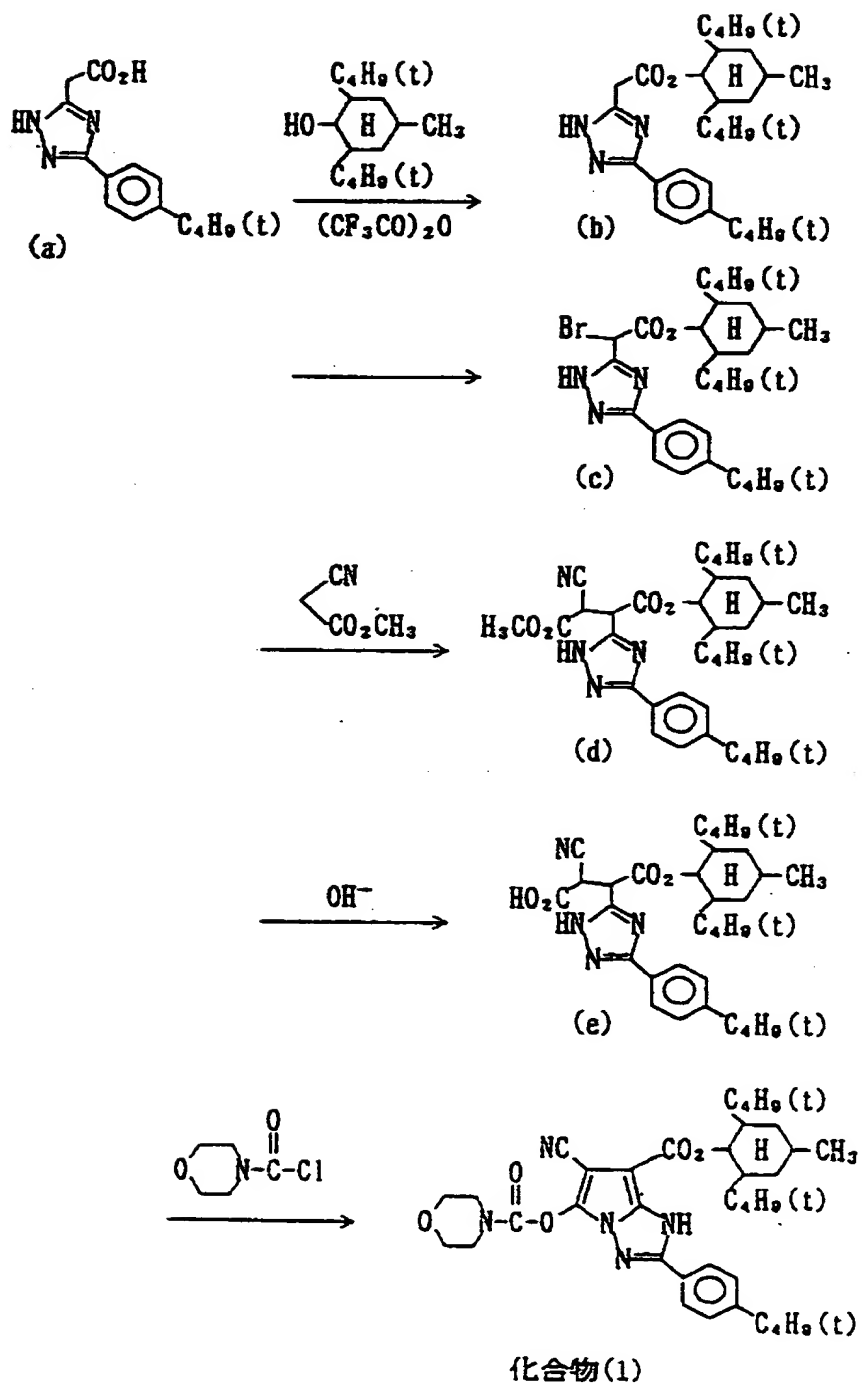
以下に一般式〔C-1〕で表されるシアンカプラーの具体的合成例を示す。

合成例1. 例示化合物(1)の合成

下記ルートにより例示化合物(1)を合成した。

【0063】

【化18】



【0064】

## 化合物(b)の合成

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサノール、17 g (75 mmol) のアセトニトリル200 ml 溶液に、0℃にて無水トリフルオロ酢酸、10.6 ml (75 mmol) を滴下し引き続き、化合物[C-1]、15.6 g (60.4 mmol) をゆっくり添加した。反応液を室温にて2時間攪拌した後、水300 ml、酢酸エチル300 mlを加え、抽出した。有機層を重曹水、水、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、アセトニトリルで再結晶する事により、(b)を19.6 g得た。

## 化合物(c)の合成

19.6 gの(b)の酢酸エチル200 ml 溶液に、ピリジン5 mlを加え、ブロミンを水冷下、滴下した。1時間攪拌した後、水300 ml、酢酸エチル300 mlを加え、抽出した。抽出後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残渣にアセトニトリルを加え、再結晶した。(c)を18.0 g得た。

【0065】

## 化合物(e)の合成

シアノ酢酸メチル2.2 gのジメチルアセトアミド20 ml 溶液に、0℃にて水素化ナトリウム0.8 gをゆっくり加え、室温にて30分攪拌した。(溶液S)

ジメチルアセトアミド50 mlに溶解した10.0 gの(c)を、水冷下、(溶液S)にゆっくり滴下した。1時間攪拌した後、反応液に、水20 mlに溶解した水酸化ナトリウム4 g、メタノール20 mlを添加し、反応温度を50℃に保ち、1時間攪拌した。反応後、酢酸エチルを200 ml加え、塩酸水にて、中和した。水洗浄した後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、粗化合物(e)を得た。

【0066】

## 例示化合物(1)の合成

得られた粗化合物(e) 8.0 gをジメチルアセトアミド40 ml、ピリジン6 mlに溶解し、0℃にて、モルホリノカルバモイルクロリドを4.3 g添加し

た。室温にて2時間攪拌した後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残渣にヘキサンを加え、晶析する事により、例示化合物(1)を6.0g得た。融点は、256℃～257℃。

## 【0067】

合成例2. 例示化合物(25)の合成

化合物(1)の合成において、モルホリノカルバモイルクロリドの代わりにジアリルカルバモイルクロリドを4.5g添加し、室温にて、2時間攪拌した。反応後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残渣にヘキサンを加え、晶析する事により目的の例示化合物を5.5g得た。融点は、219℃～220℃。

他の化合物も同様に合成できる。

## 【0068】

本発明のシアンカプラーの好ましい塗設量はシアンカプラーのモル吸光係数により異なるが、 $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$  の範囲で、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$  である。

使用するシアンカプラーが一般式[C-2]で表されるカプラーである場合には、好ましい使用量は $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  の範囲で、より好ましくは $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

シアンカプラーとハロゲン化銀の使用量の比はカプラーの当量性により異なり2当量カプラーではA g/カプラー比が1.5～8、4当量カプラーでは3～16の範囲である。本発明においてはpKaの低い2当量カプラーが好ましく、この場合A g/カプラー比は1.5～8の範囲、好ましくは2～6、より好ましくは2.5～5の範囲である。

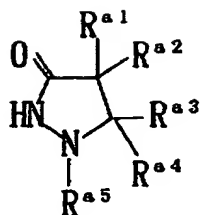
## 【0069】

本発明において、本発明のシアンカプラーとともに下記一般式[M-1]で表される化合物を併用することができる。

## 【0070】

【化 19】

一般式 (M-1)



【0071】

一般式 (M-1) 中、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $R^{a3}$ 、 $R^{a4}$  は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $R^{a5}$  はアリール基を表す。ただし、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ 、 $R^{a4}$  および  $R^{a5}$  の炭素数の合計は 13 以下になることはない。

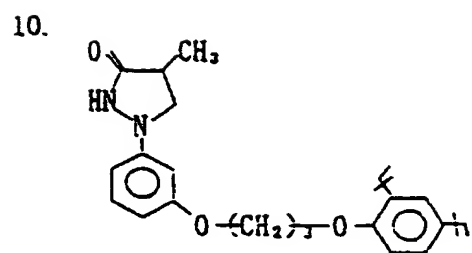
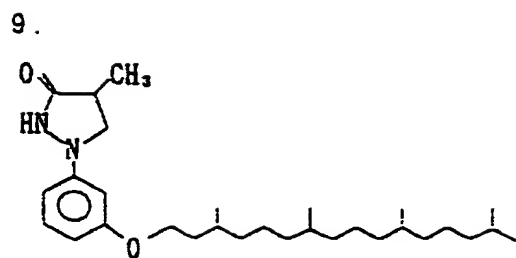
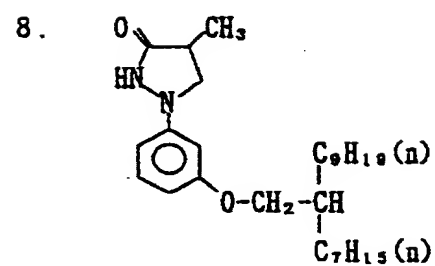
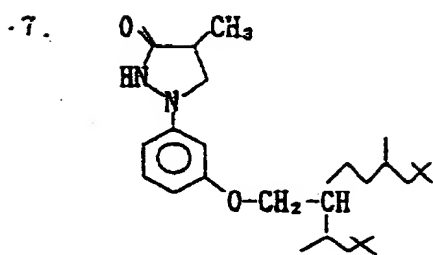
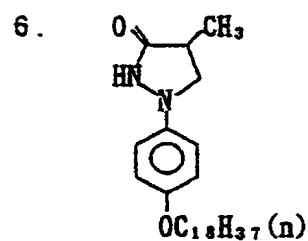
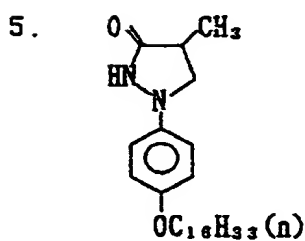
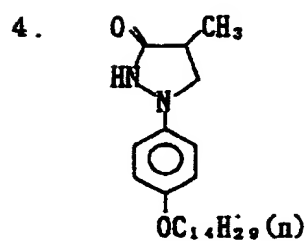
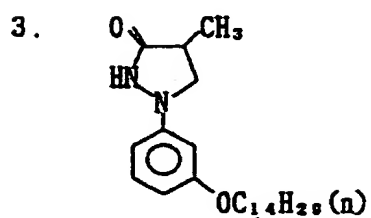
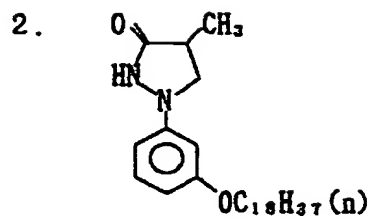
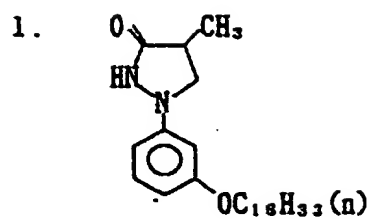
一般式 (M-1) で表される化合物は非感光性親水性コロイド層中に高沸点有機溶媒、混色防止剤、紫外線吸収剤、あるいはポリマー分散剤等の有機化合物と一緒に界面活性剤等の分散助剤とともに分散して使用することができる。その使用量は塗設されるシアンカプラーに対して 0.1 モル%～200 モル%の範囲で、好ましくは 1～100 モル%、より好ましくは 5～50 モル%の範囲である。

一般式 (M-1) で表される化合物は非感光性親水性コロイド層の他に、シアン発色層にも同時に使用することが好ましい。この場合、シアン発色層での使用量はシアンカプラーに対して 1～100 モル%の範囲で、好ましくは 5～50 モル%の範囲である。上記以外の層にも一般式 (M-1) で表される化合物を併用することも好ましく行えるが、この場合のトータルの使用量はシアンカプラーに対して 1～200 モル%の範囲で、より好ましくは 5～100 モル%、さらに好ましくは 10～50 モル%の範囲である。

以下に、一般式 (M-1) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

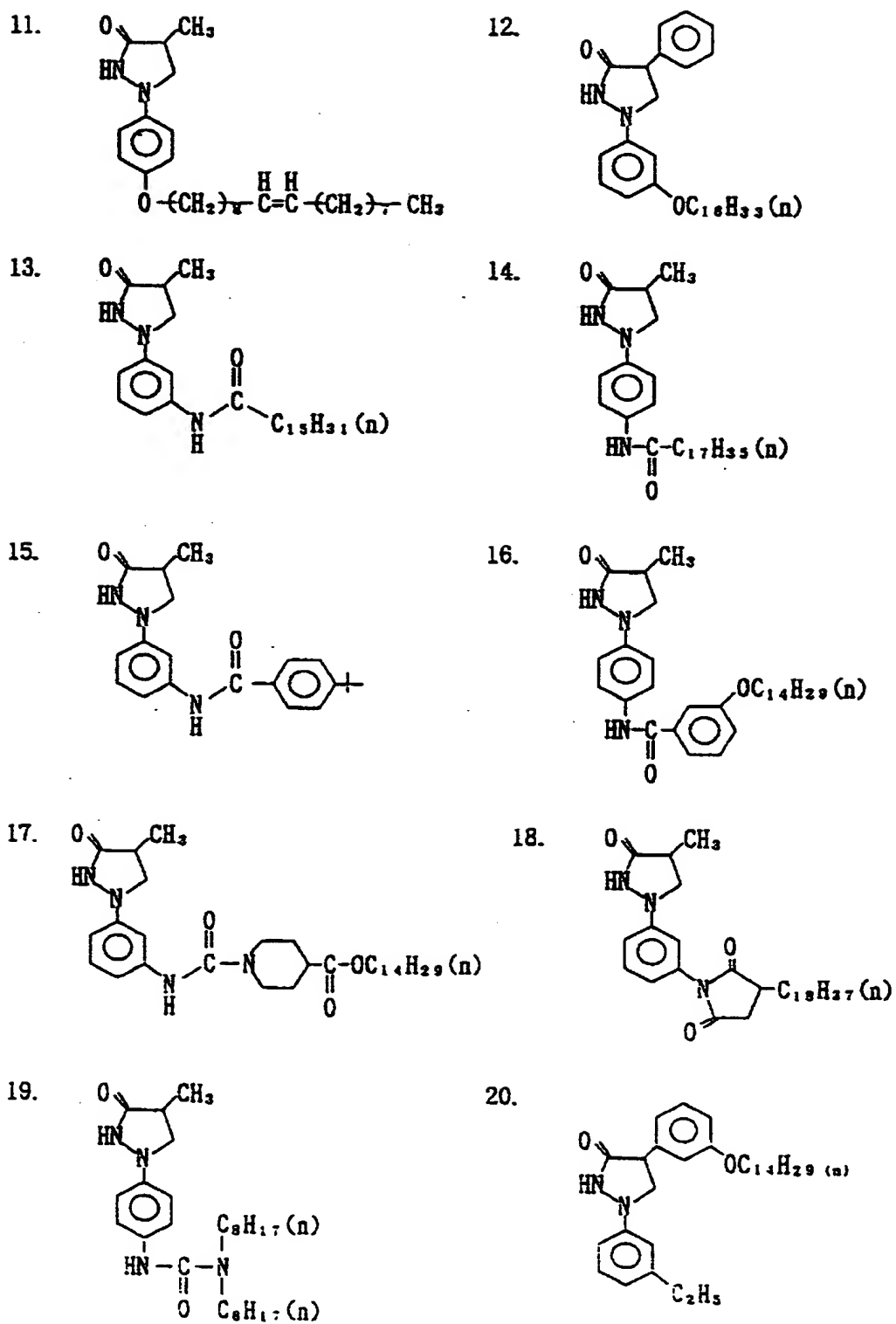
【0072】

【化 20】



【0073】

【化 21】



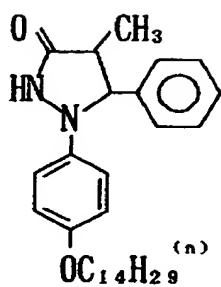


特平 1 0 - 3 6 3 0 0 2

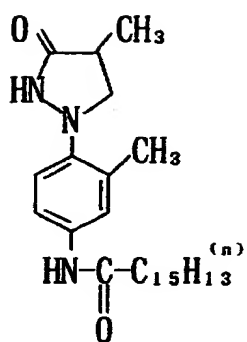
【 0 0 7 4 】

【化 2 2】

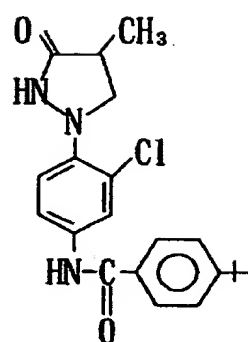
21.



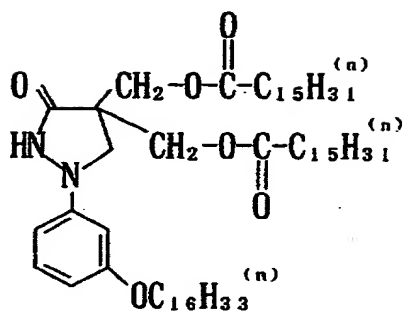
22.



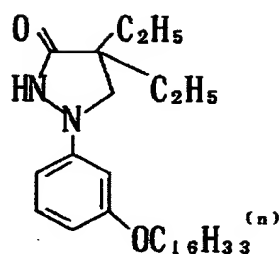
23.



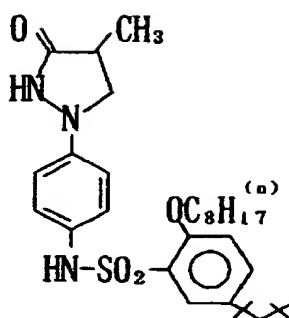
24.



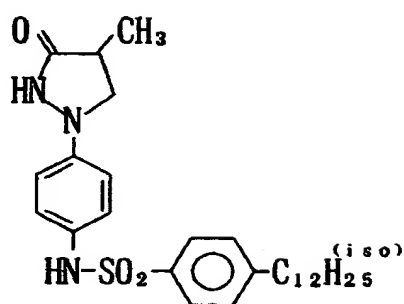
25.



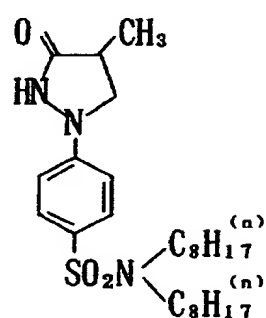
26.



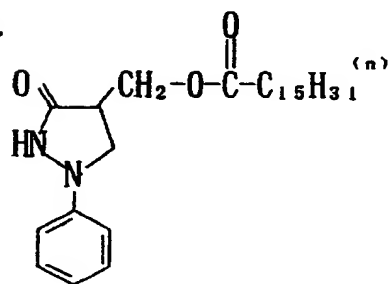
27.



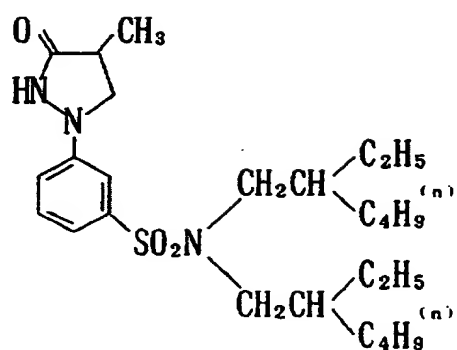
28.



29.

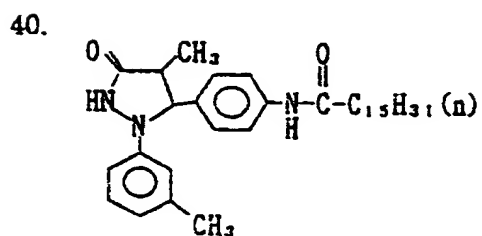
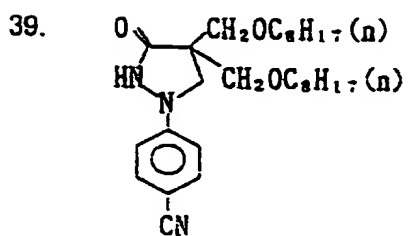
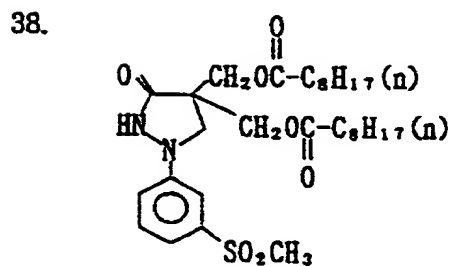
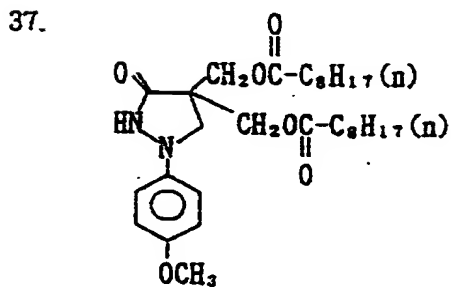
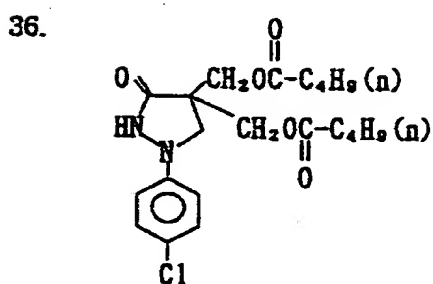
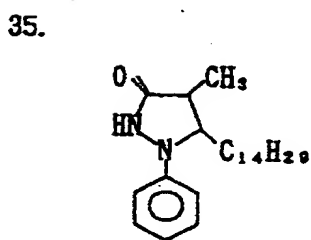
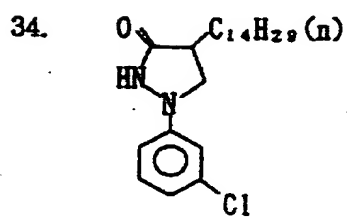
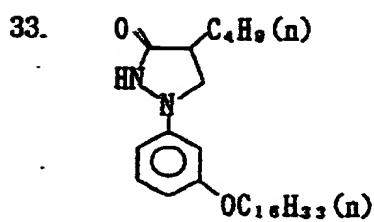
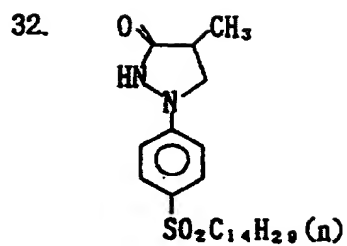
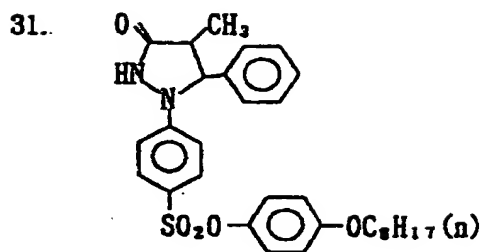


30.



【0075】

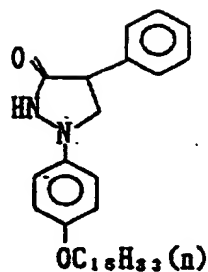
【化23】



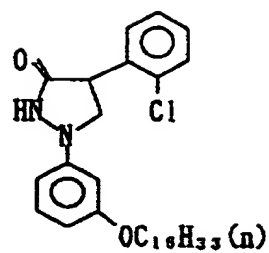
【0076】

【化 24】

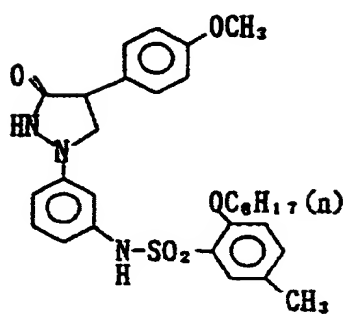
41.



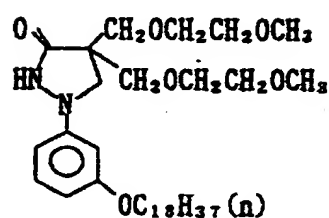
42.



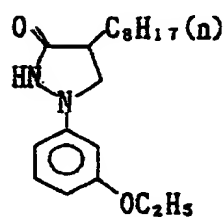
43.



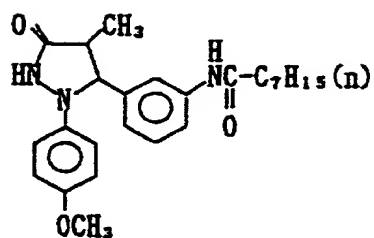
44.



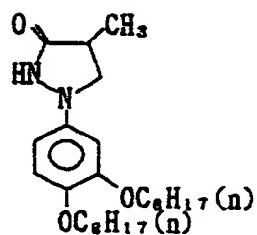
45.



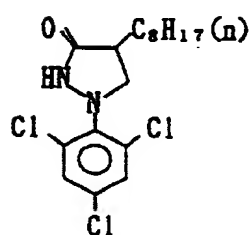
46.



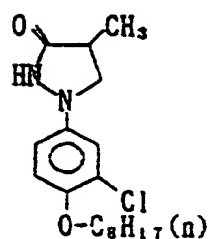
47.



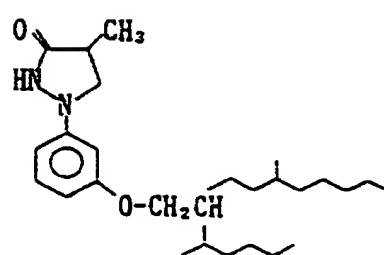
48.



49.

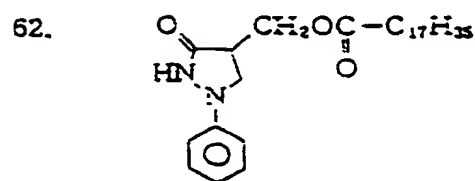
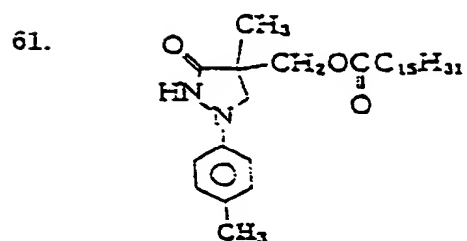
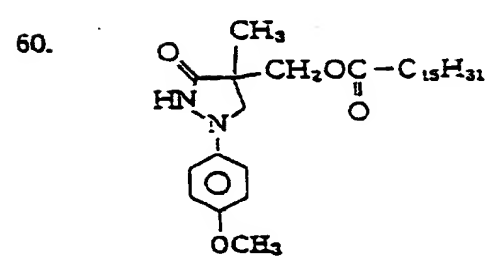
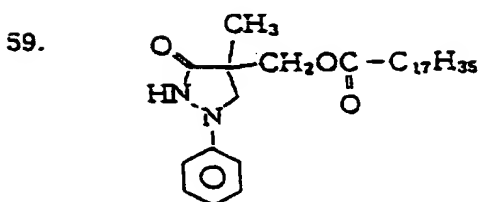
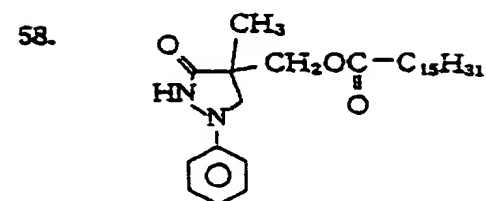
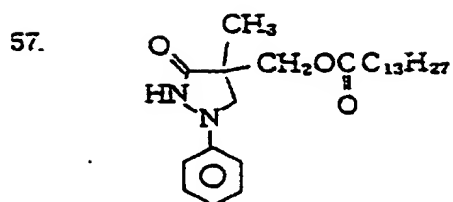
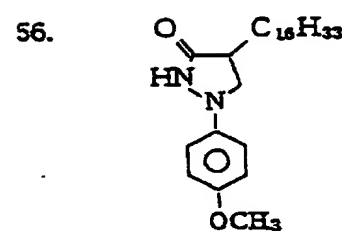
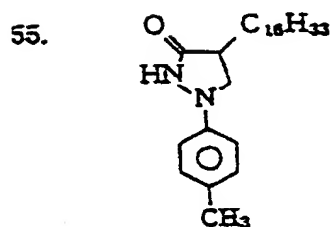
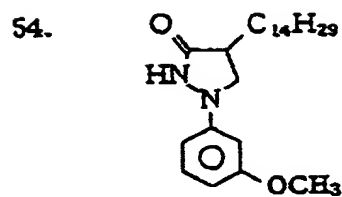
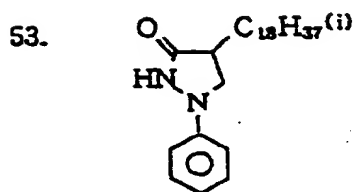
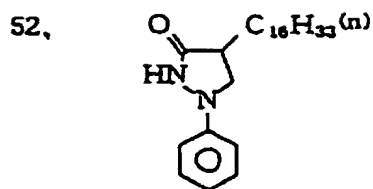
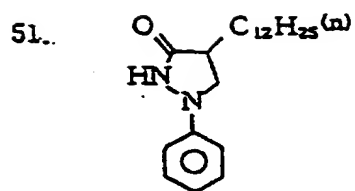


50.



【0077】

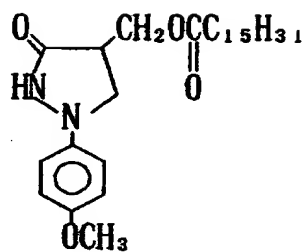
【化 25】



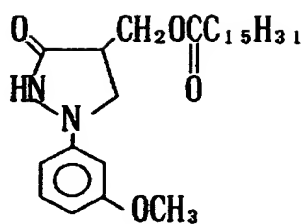
【0078】

【化26】

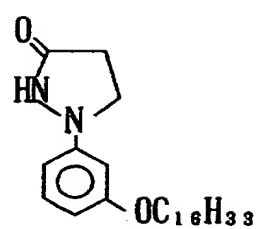
63.



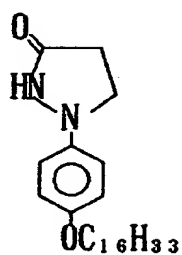
64.



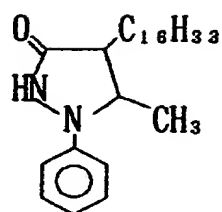
65.



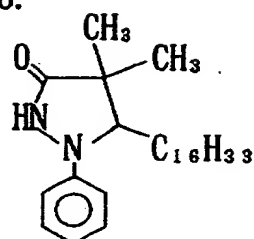
66.



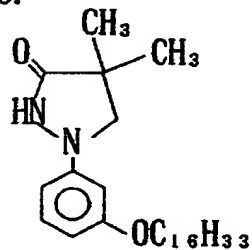
67.



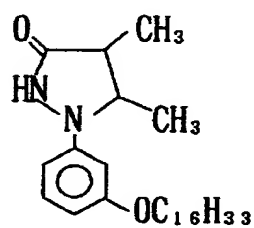
68.



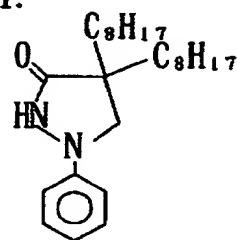
69.



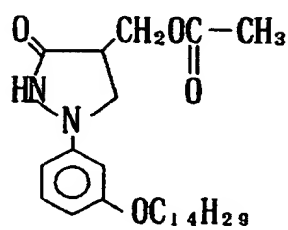
70.



71.



72.



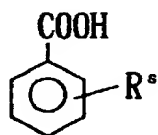
【0079】

本発明のシアンカプラーに対しては、上記の化合物の他に、色相調節、発色促進の点で下記一般式〔M-2〕、〔M-3〕、〔M-4〕および〔M-5〕で表される化合物のいずれかを使用することができる。これらの化合物は目的に応じて数種類を組合わせて使用することができる。

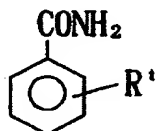
【0080】

〔化27〕

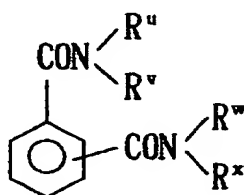
一般式〔M-2〕



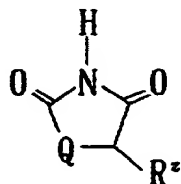
一般式〔M-3〕



一般式〔M-4〕



一般式〔M-5〕



【0081】

一般式〔M-2〕で置換基 $R^s$ はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホニル基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ

基、エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基  $R^S$  としては好ましくはアルコキシ基またはアルコシカルボニル基で、アルコキシ基が最も好ましい。置換基  $R^S$  の置換位置は  $COOH$  基に対してオルト、メタ、パラ—いずれでもよいが、色相調整能の点でオルト位であることが好ましい。ベンゼン環上にはさらにハロゲン原子、アルキル基等の置換基を有していてもよい。

【0082】

一般式 [M-3] で置換基  $R^t$  はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホニル基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基  $R^t$  としては好ましくはアルコキシ基またはアルコシカルボニル基で、アルコキシ基が最も好ましい。置換基  $R^t$  の置換位置は  $CONH_2$  基に対してオルト、メタ、パラ—いずれでもよいが、色相調整能の点でオルト位であることが好ましい。ベンゼン環上にはさらにハロゲン原子、アルキル基等の置換基を有していてもよい。

【0083】

一般式 [M-4] で置換基  $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$  および  $R^x$  は互いに同じでも異なっても良くそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコシカルボニル基またはアシル基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基  $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$  および  $R^x$  としては好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基で、分岐のアルキル基またはシクロアルキル基がより好ましくシクロアルキル基が最も好ましい。二つのカルバモイル基の置換位置はオルト、メタ、パラ—いずれでもよいが、色相調整能の点でメタ位であることが特に好ましい。ベンゼン環上にはさらにハロゲン原子、アルキル基等の置換基を有していてもよい。

【0084】

一般式 [M-5] で置換基  $Q$  は  $>N-R^y$  基または  $>C(R^{y1})R^{y2}$  基を表す。置換基  $R^y$ 、 $R^{y1}$  および  $R^{y2}$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、



アルコキシカルボニル基またはアシル基を表す。また、置換基  $R^z$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアシルオキシ基を表す。これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基等の置換基を有していてもよい。置換基  $R^y$  としては好ましくはアルキル基またはアリール基で、直鎖または分岐のアルキル基またはアリール基で置換されたアルキル基がより好ましい。置換基  $R^z$  は好ましくはアルキル基またはアルコキシ基で、より好ましくはアルコキシ基である。

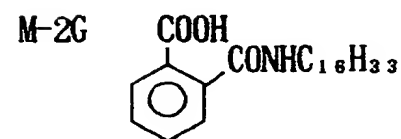
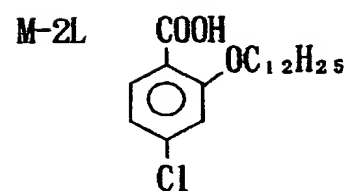
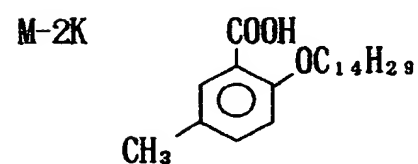
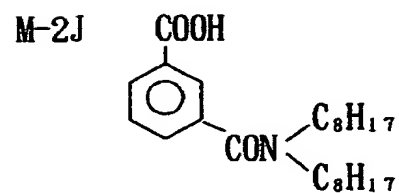
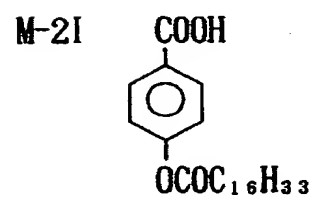
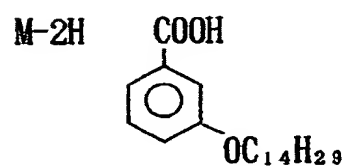
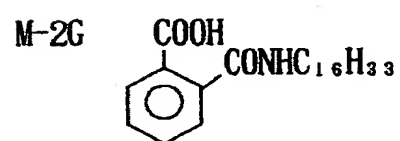
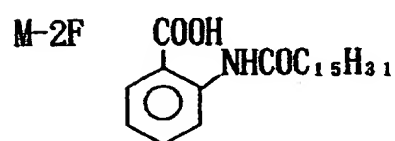
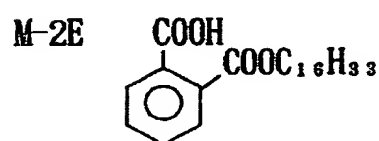
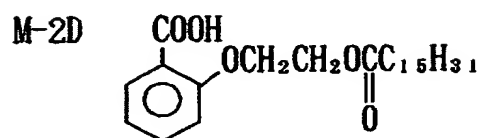
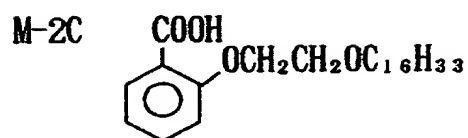
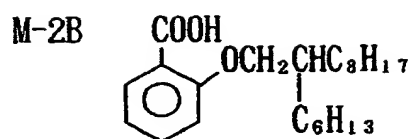
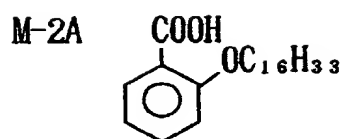
$R^{y1}$  および  $R^{y2}$  は、好ましくは水素原子またはアルキル基である。

【0085】

以下に、一般式 [M-2]、[M-3]、[M-4] および [M-5] で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明のカプラーで好ましく用いられる化合物は以下に限定されるものではない。

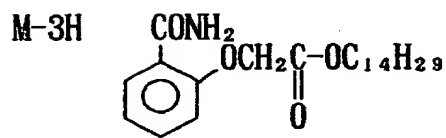
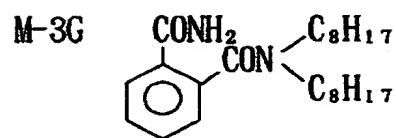
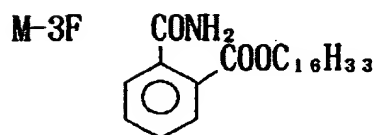
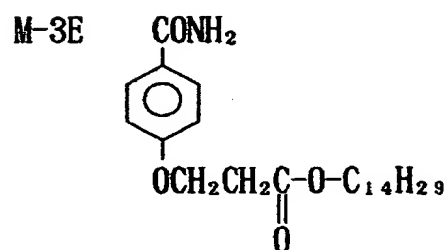
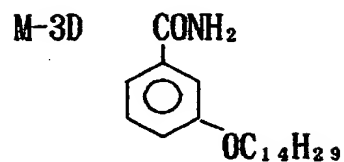
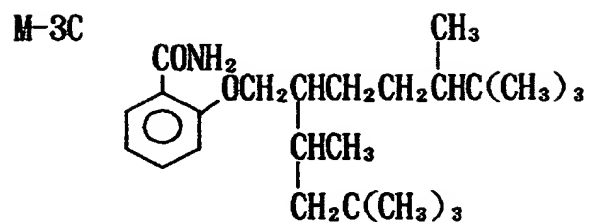
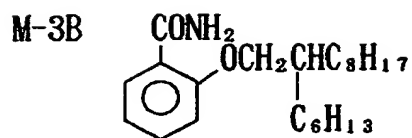
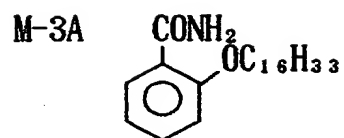
【0086】

【化 28】



【0087】

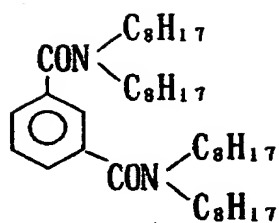
【化 29】



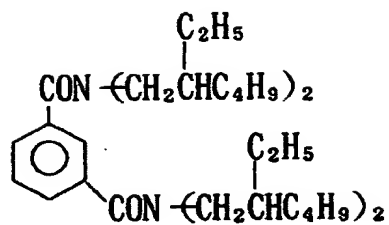
【0088】

【化 30】

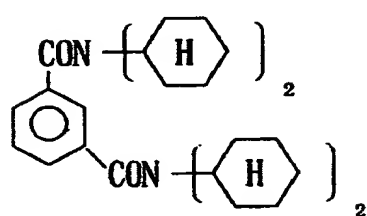
M-4A



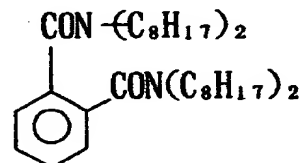
M-4B



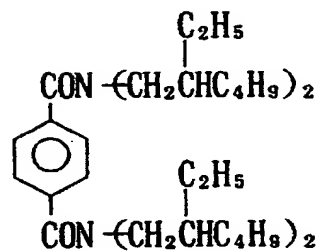
M-4C



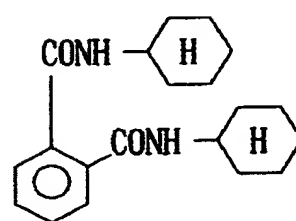
M-4D



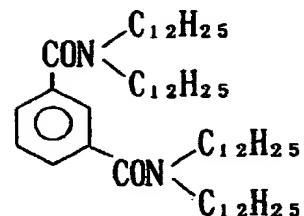
M-4E



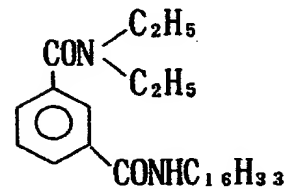
M-4F



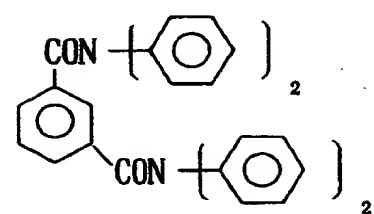
M-4G



M-4H



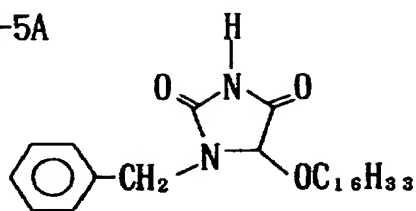
M-4I



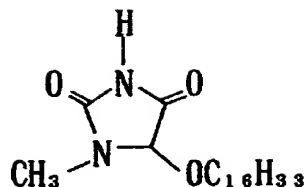
【0089】

【化 3 1】

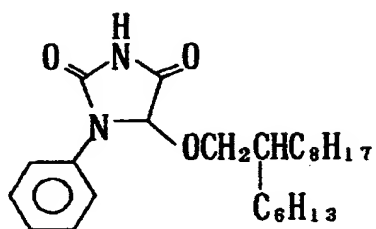
M-5A



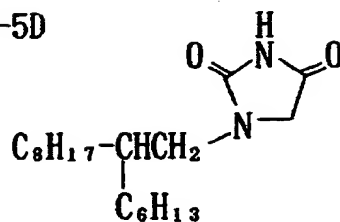
M-5B



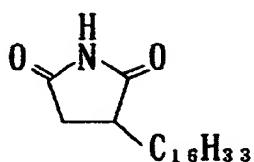
M-5C



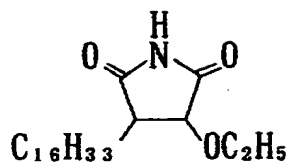
M-5D



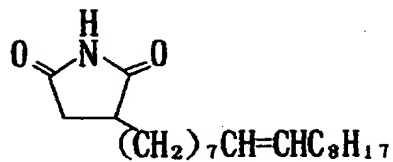
M-5E



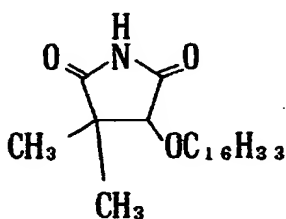
M-5F



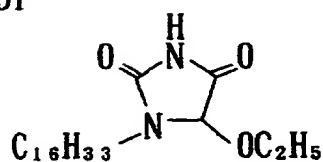
M-5G



M-5H



M-5I



【0090】

前記のシアンカプラー等をハロゲン化銀感光材料に導入するには、後述する高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法やラテックス分散方法など公知の分散方法を用いることが出来る。

水中油滴分散方法においてはシアンカプラーやその他の写真有用化合物を高沸点有機溶媒中に溶解させ、親水性コロイド中、好ましくはゼラチン水溶液中に、界面活性剤等の分散剤と共に超音波、コロイドミル、ホモジナイザー、マントンゴーリン、高速ディゾルバー等の公知の装置により微粒子状に乳化分散すること

ができる。

また、カプラーを溶解する際に更に補助溶媒を用いることが出来る。ここで言う補助溶媒とは、乳化分散時に有効な有機溶媒で、塗布時の乾燥工程後には実質上感光材料から除去されるものをいい、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルコールのアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、メチルカルビトールプロピオネートやシクロヘキサノン等が挙げられる。

#### 【0091】

更には必要に応じ、水と完全に混和する有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等を一部併用する事が出来る。またこれらの有機溶媒は2種以上を組み合わせて用いることもできる。

また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、 $0.04 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu\text{m}$ である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザー model N4（コールターエレクトロニクス社）等を用いて測定できる。

#### 【0092】

高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法において、全使用シアンカプラー重量に対する高沸点有機溶媒の重量比は任意にとり得るが、好ましくは0.1以上10.0以下であり、更に好ましくは0.3以上7.0以下、最も好ましくは0.5以上5.0以下である。また、高沸点有機溶媒を全く使用しないで用いることも可能である。

#### 【0093】

本発明のシアンカプラーに対しては、従来より使われてきた 2-アシルアミノ-5-アルキルフェノール型シアンカプラー、2, 5-ジアシルアミノフェノール型シアンカプラーおよび 2-カルバモイル-1-ナフトール型シアンカプラーを併用することができる。なかでも 2-アシルアミノ-5-アルキルフェノール型シアンカプラーとの併用は特に好ましい。この場合、併用するシアンカプラーは本発明のカプラーに対して 1~90 モル%の範囲で、好ましくは 5~80 モル%の範囲である。

【0094】

本発明のシアンカプラーの画像堅牢性向上のため、有機溶媒可溶水不溶のポリマーを油滴中に共分散する方法も好ましく使われる。この場合ポリマーはスチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリレート、メタクリレート系のポリマーもしくはそれらのコポリマーが好ましく、数平均分子量は 2 万から 20 万の範囲が好ましい。

また、乳化物の安定性を向上させるため、分子量 500~5000 程度のオリゴマー分子も好ましく用いられ、スチレンオリゴマー、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマーなどが好ましい。特に、スチレンと  $\alpha$ -メチルスチレンのオリゴマーは溶解性の点で特に好ましい。

また、発色を促進するために塗布液中に両親媒性のポリマーを添加することも好ましく用いられる。この場合、アクリル酸、メタクリル酸とこれらのエステル類とのコポリマーがより好ましい。特にメタクリル酸とブチルアクリレートのコポリマーは効果が大きく特に好ましい化合物である。

【0095】

次に、一般式〔I〕で表される染料について説明する。

一般式〔I〕において、D は発色団を有する化合物残基を表し、X は解離性水素または解離性水素を有する基を表し、y は 1 ないし 7 の整数を表す。本発明の一般式〔I〕で表される染料は、分子構造中に解離性水素等を有する点に特徴がある。

D における発色団を有する化合物残基は、多くの周知の色素の中から選ぶことができる。

これらの化合物としては、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、アリーリデン色素、アゾメチン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、インドアニリン色素を挙げることができる。

【0096】

XはDに直接もしくは2価の連結基を介して結合した解離性水素又は解離性水素有する基を表す。

XとDとの間の2価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、 $-CO-$ 、 $-SO_n-$  ( $n=0, 1, 2$ )、 $-NR-$  (Rは水素原子、アルキル基、アリール基を表す)、 $-O-$ 、及びこれらの連結基を組み合わせた2価の基であり、さらにそれらはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンアミド基等の置換基を有していてもよい。好ましい例として $-(CH_2)_n-$  ( $n=1, 2, 3$ )、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、1, 2-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、6-メトキシ-1, 3-フェニレン、 $-CONHC_6H_4-$ 等を挙げることができる。

【0097】

Xで表される解離性水素又は解離性水素有する基は、一般式〔I〕で表される染料が本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に添加された状態では、非解離であって、一般式〔I〕の染料を実質的に水不溶性にする特性を有し、該感光材料が現像処理される工程では、解離して一般式〔I〕の化合物を実質的に水可溶性にする特性を有する。Xで表される解離性水素有する基の例としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基などを有する基を挙げることができる。Xで表される解離性水素はオキソノール色素のエノール基の水素などを挙げることができる。

【0098】

yの好ましい範囲は、1～5、特に好ましい範囲は、1～3である。

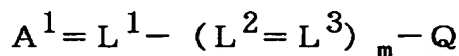
一般式〔I〕で表される化合物のうち好ましいものは、Xにおける解離性水素



を有する基がカルボン酸基を有する基であるものであり、特にカルボキシル基で置換されたアリール基を有する化合物が好ましい。

また一般式〔I〕で表される化合物のうち、より好ましいものは下記の一般式〔II〕または一般式〔III〕で表される化合物である。

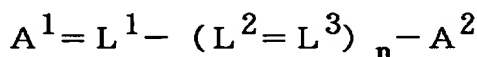
一般式〔II〕



一般式〔II〕中、 $A^1$  は酸性核を表し、 $Q$  はアリール基または複素環基を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  は各々メチン基を表し、 $m$  は 0、1 又は 2 を表す。但し、一般式〔II〕の化合物は分子内に水溶性基としてカルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基及びオキシノール色素のエノール基からなる群の中より選ばれる基を 1～7 個有する。

【0099】

一般式〔III〕



一般式〔III〕中、 $A^1$  及び  $A^2$  は酸性核を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  は各々メチン基を表し、 $n$  は 0、1、2 又は 3 を表す。但し、一般式〔III〕の化合物は分子内に水溶性基としてカルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基及びオキシノール色素のエノール基からなる群の中より選ばれる基を 1～7 個有する。

【0100】

以下、一般式〔II〕及び〔III〕について詳細に説明する。

$A^1$  及び  $A^2$  で表される酸性核は、環状のケトメチレン化合物または電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物から誘導されるものが好ましい。環状のケトメチレン化合物の例としては、2-ピラゾリン-5-オン、ロダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、2,4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ジオキソピラゾロピリジン、ヒドロキシピリドン、ピラゾリジンジオン、2,5-ジヒド

ロフランを挙げることができる。これらは置換基を有していてもよい。

【0101】

電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物は、 $Z^1 CH_2 Z^2$ と表すことができる。ここに $Z^1$  および $Z^2$  はそれぞれ $-CN$ 、 $-SO_2 R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-CONHR^{12}$ 、 $-SO_2 NHR^{12}$ 又は $-C[=C(CN)_2] R^{11}$ を表す。 $R^{11}$ は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、 $R^{12}$ は水素原子又は $R^{11}$ で表される基を表し、そしてこれらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0102】

Qで表されるアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。Qで表される複素環基の例としては、ピロール、インドール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキソジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、およびクマロンを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0103】

$L^1$ 、 $L^2$  及び $L^3$  で表されるメチン基は、置換基を有していてもよく、その置換基同士が連結して5又は6員環（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン）を形成していてもよい。

【0104】

上述した各基が有していてもよい置換基は、一般式〔I〕～〔III〕の化合物をpH5～pH7の水に実質的に溶解させるような置換基でなければ特に制限はない。例えば、以下の置換基を挙げることができる。

【0105】

カルボン酸基、炭素数1～10のスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホ

ンアミド)、炭素数0~10の無置換又はアルキルもしくはアリール置換スルファモイル基(例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ナフチルスルファモイル、ブチルスルファモイル)、炭素数2~10のスルホニルカルバモイル基(例えば、メタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル)、炭素数1~10のアシルスルファモイル基(例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル)、

【0106】

炭素数1~8の鎖状又は環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェニネチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル)、炭素数2~8のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル)、炭素数1~8のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br)、炭素数0~10のアミノ基(例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ)、炭素数2~10のエステル基(例えば、メトキシカルボニル)、炭素数1~10のアミド基(例えば、アセチルアミノ、ベンズアミド)、炭素数1~10のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル)、炭素数6~10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル)、炭素数6~10のアリーロキシ基(例えば、フェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ)、

【0107】

炭素数1~8のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ)、炭素数6~10のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ)、炭素数1~10のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル

）、炭素数 1～10 のスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）、炭素数 1～10 のウレイド基（例えば、ウレイド、メチルウレイド）、炭素数 2～10 のウレタン基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基（例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾール環）、ピリジン環、スルホラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環）。

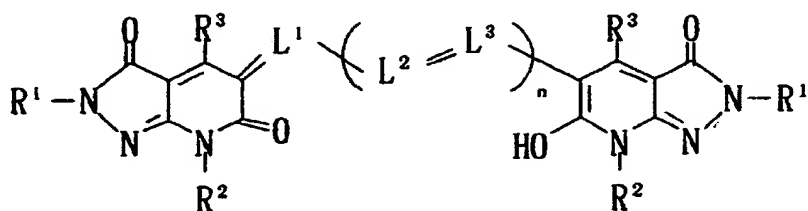
【0108】

また一般式〔III〕で表される化合物のうちより好ましいものは、下記一般式〔IV〕で表される化合物である。この一般式〔IV〕で表される化合物は解離性水素としてエノール基の水素を有している。

【0109】

【化32】

一般式〔IV〕



$n = 1$  又は  $2$

【0110】

一般式〔IV〕中、 $R^1$  は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 $R^2$  は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、 $-COR^4$  または  $-SO_2R^4$  を表し、 $R^3$  は水素原子、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、 $-CO_2R^4$ 、 $-OR^4$ 、 $-NR^5R^6$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $-NR^5COR^4$ 、 $-NR^5SO_2R^4$ 、または  $-NR^5CONR^5R^6$ （ここで、 $R^4$  はアルキル基、またはアリール基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$  は各々水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。）を表す。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  は各々メチン基を表す。 $n$  は 1 又は 2 を表す。

【0111】

一般式〔IV〕において、 $R^1$  のアルキル基としては炭素数 1～4 のアルキル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、カルボキシベンジル基が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、2-メチルフェニル基、2-カルボキシフェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3, 6-ジカルボキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-クロロ-4-カルボキシフェニル基、4-メチルスルファモイルフェニル基が挙げられ、複素環基としては、5-カルボキシベンゾオキサゾール-2-イル基が挙げられる。

【0112】

$R^2$  のアルキル基としては炭素数 1～4 のアルキル基、カルボキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基が挙げられ、アリール基としては 2-カルボキシフェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3, 6-ジカルボキシフェニル基が挙げられ、複素環基としてはピリジル基が挙げられ、 $-COR^4$  としてはアセチル基が挙げられ、 $-SO_2R^4$  としてはメタンスルホニル基が挙げられる。

【0113】

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  のアルキル基としては炭素数 1～4 のアルキル基が挙げられる。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  のアリール基としてはフェニル基、メチルフェニル基が挙げられる。

本発明においては、 $R^1$  がカルボキシル基置換のフェニル基（例えば、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3, 6-ジカルボキシフェニル）であることが好ましい。

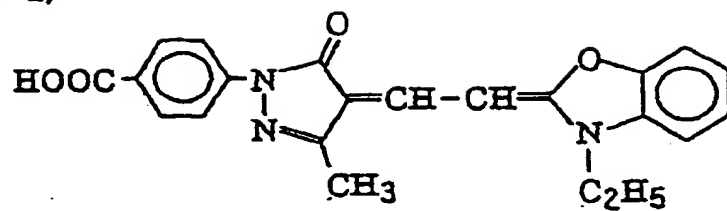
【0114】

以下に、本発明に用いられる一般式〔I〕ないし〔IV〕で表される化合物の具体例を記載するが、これらに限定されるものではない。

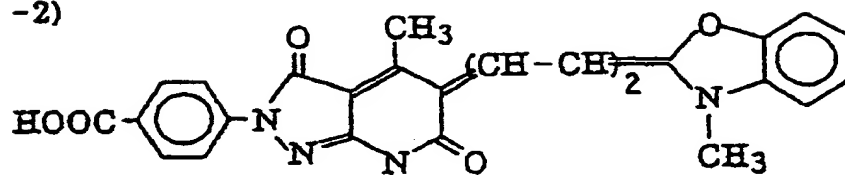
【0115】

【化 3 3】

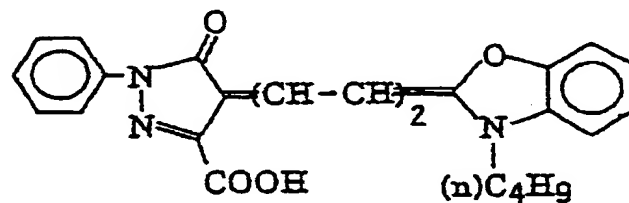
(I-1)



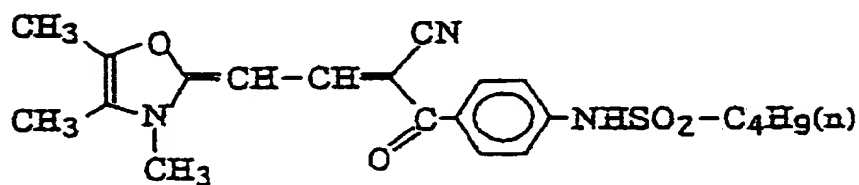
(I-2)



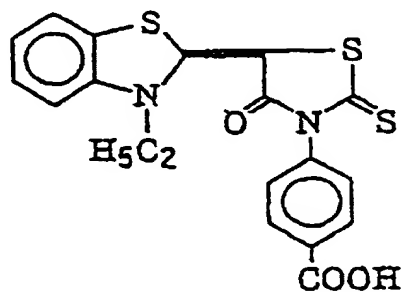
(I-3)



(I-4)



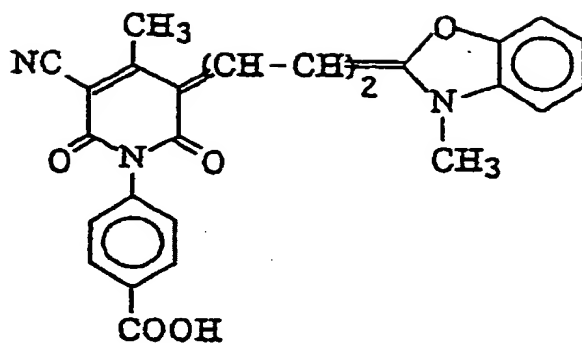
(I-5)



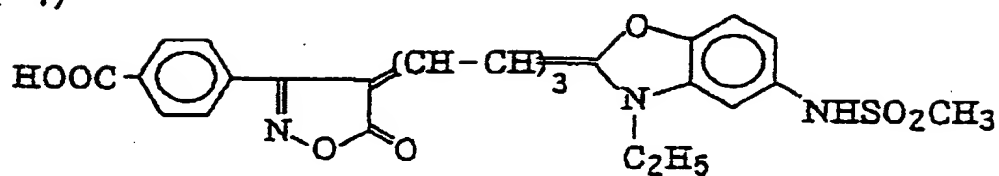
【0 1 1 6】

【化 34】

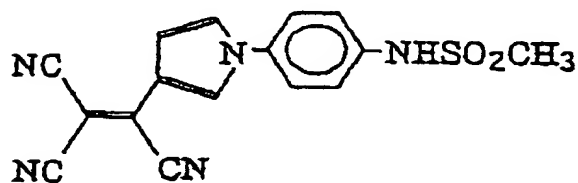
(I-6)



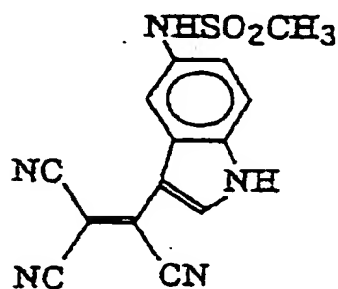
(I-7)



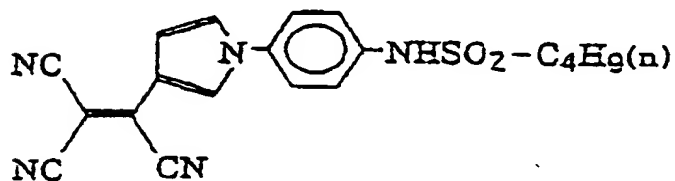
(I-8)



(I-9)



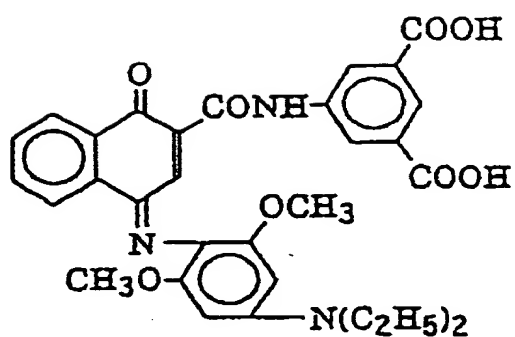
(I-10)



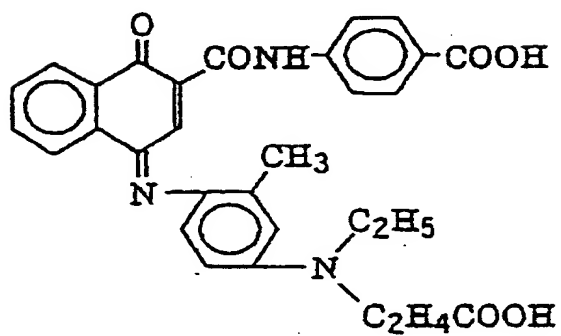
【0117】

【化 35】

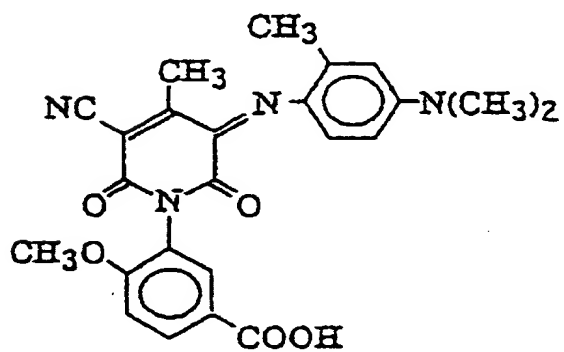
(I-11)



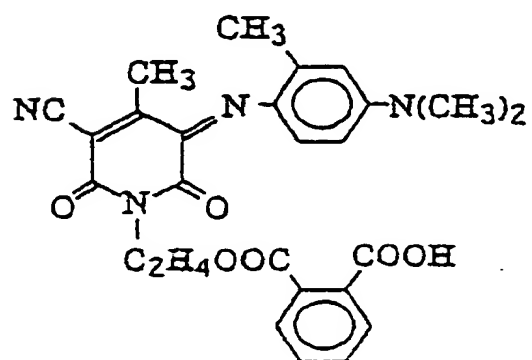
(I-12)



(I-13)



(I-14)

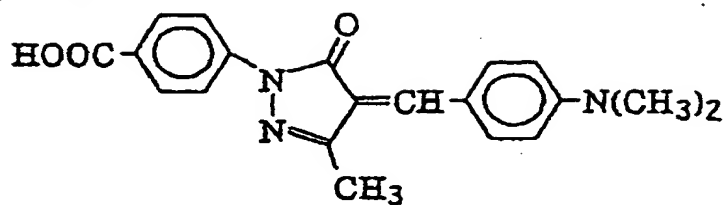




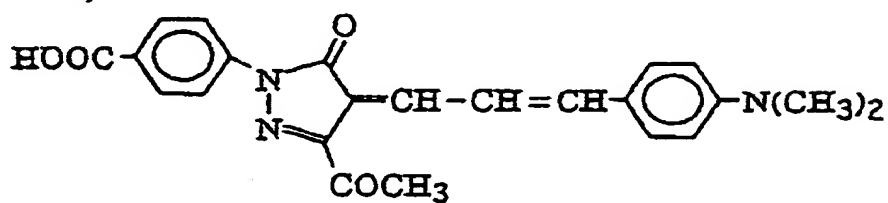
[0118]

[化36]

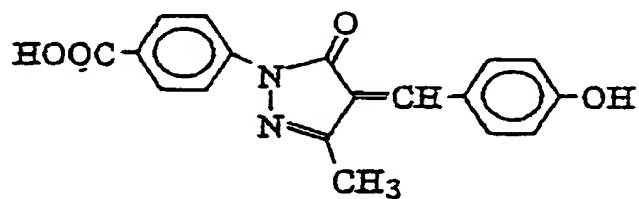
(II-1)



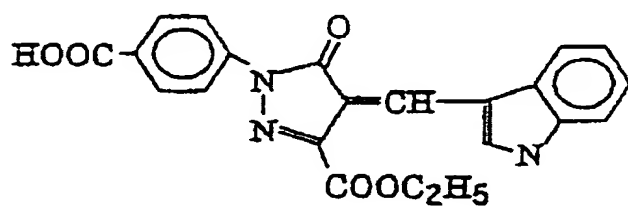
(II-2)



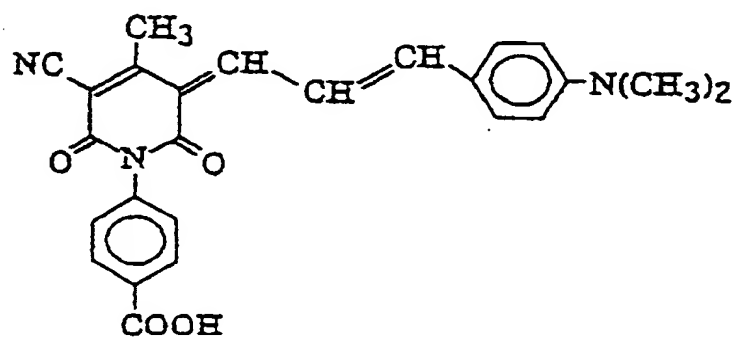
(II-3)



(II-4)



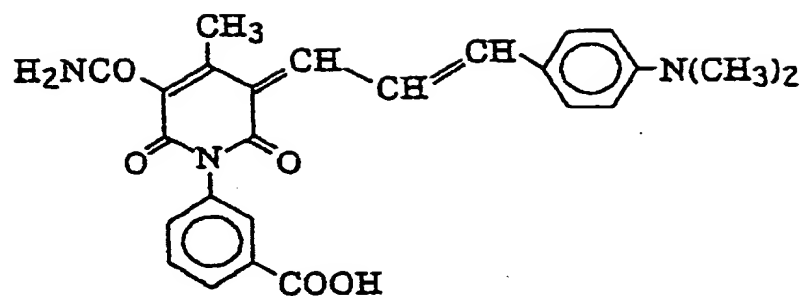
(II-5)



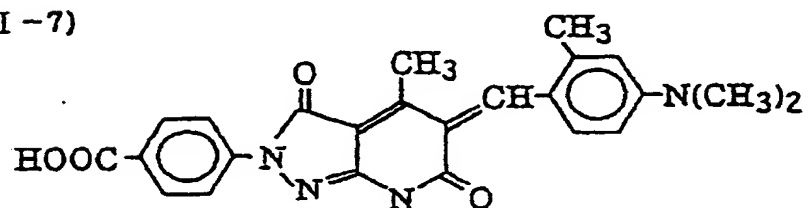
**【 0 1 1 9 】**

【化 3 7】

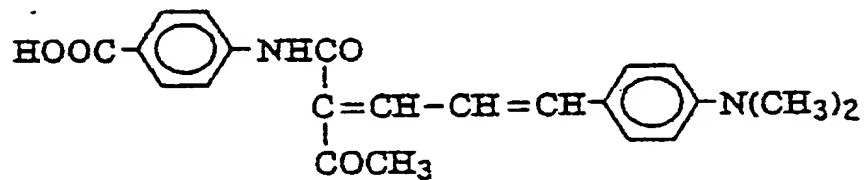
(II-6)



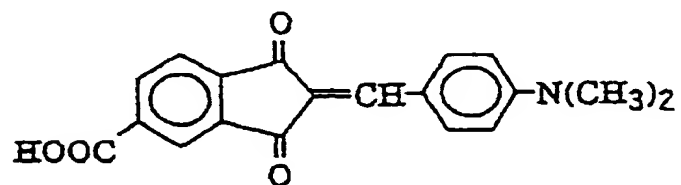
(II - 7)



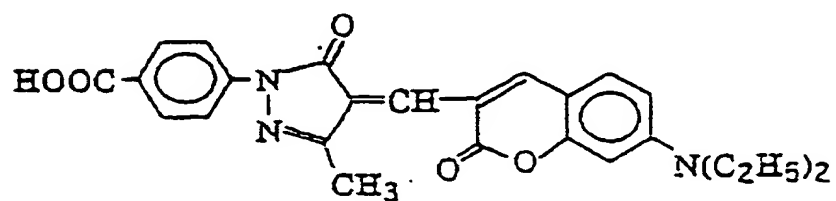
(II - 8)



(II -9)



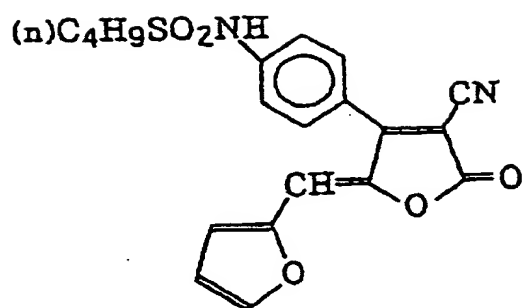
(II - 10)



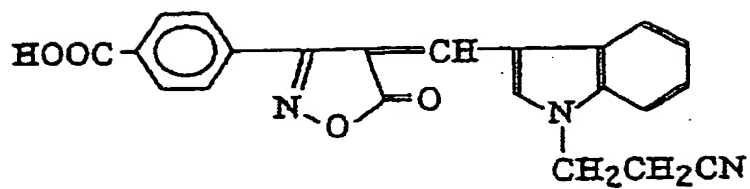
**【 0 1 2 0 】**

【化 38】

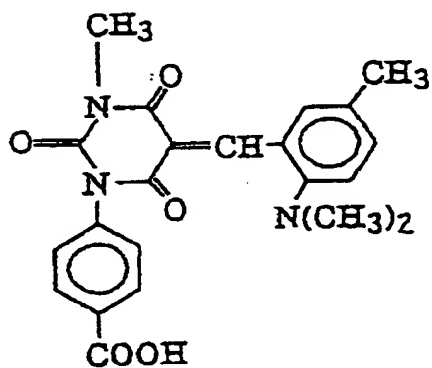
(II-11)



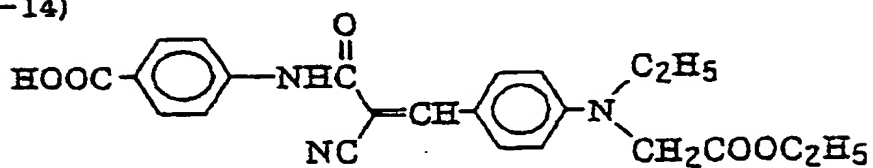
(II-12)



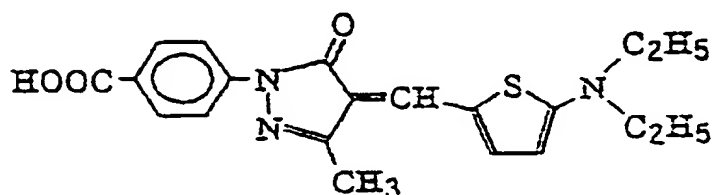
(II-13)



(II-14)



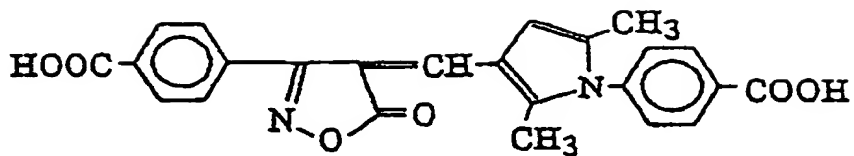
(II-15)



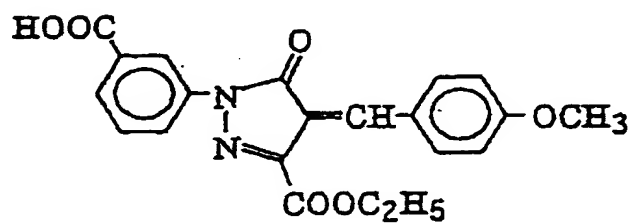
【0121】

【化 39】

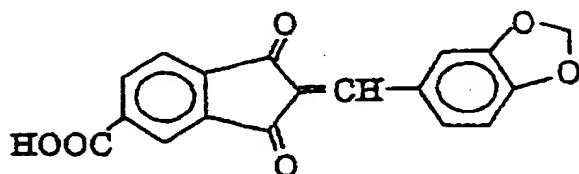
(II-16)



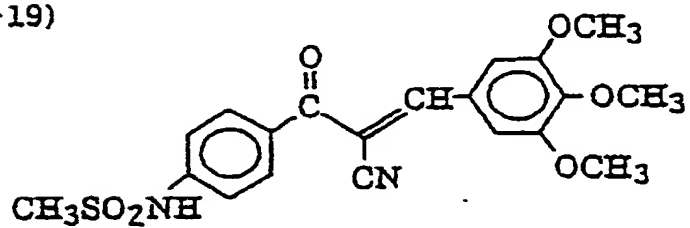
(II-17)



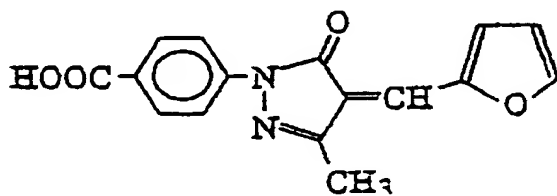
(II-18)



(II-19)



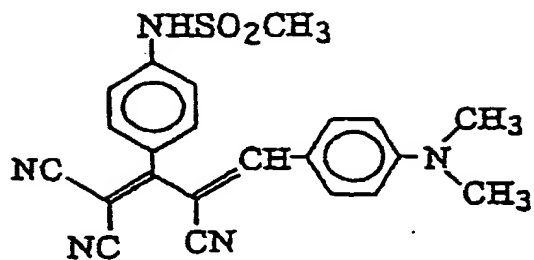
(II-20)



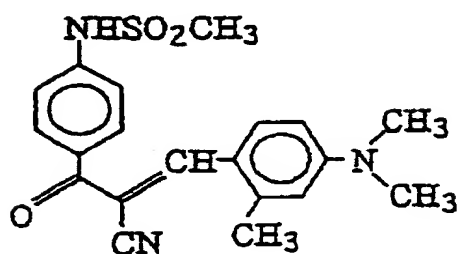
【0122】

【化 40】

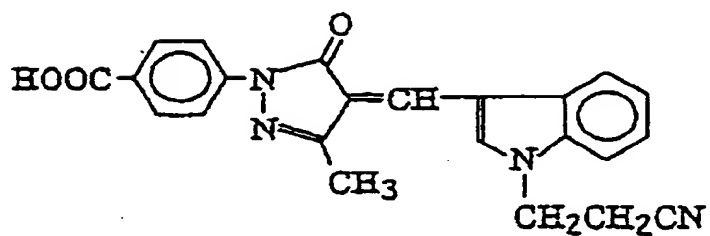
(II-21)



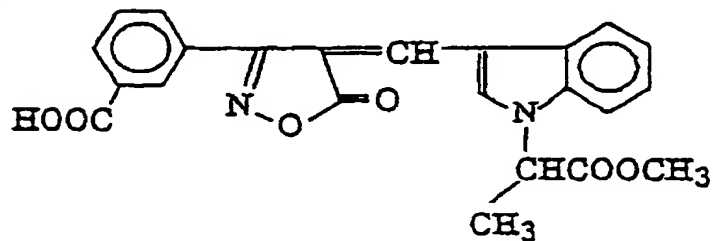
(II-22)



(II-23)



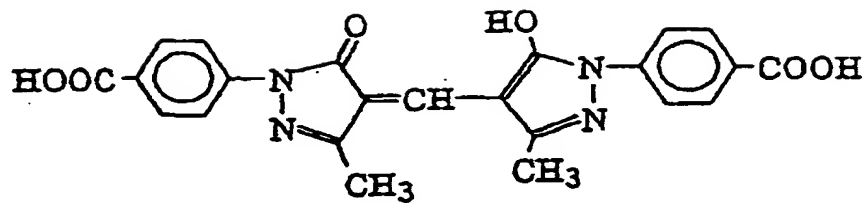
(II-24)



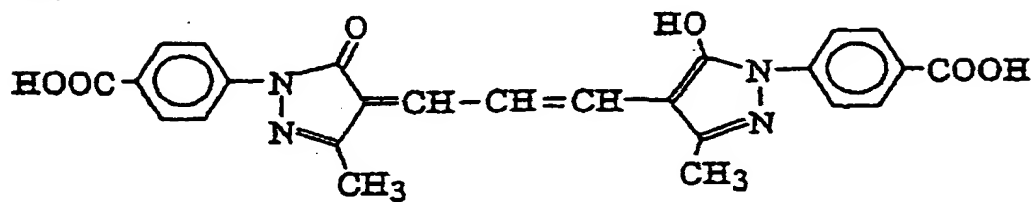
【0123】

【化 4 1】

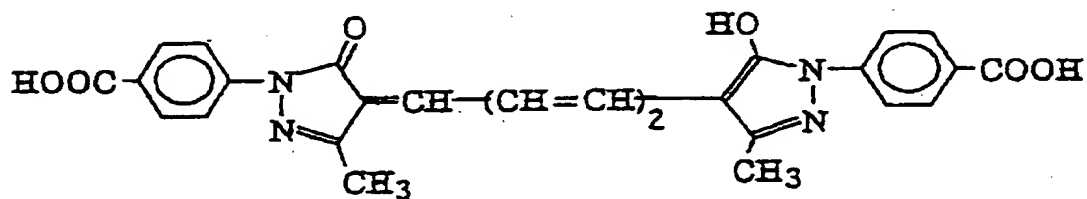
(III-1)



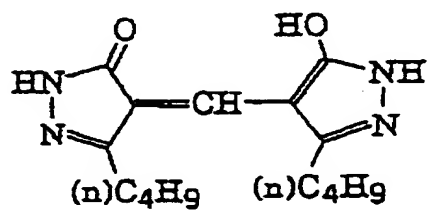
(III-2)



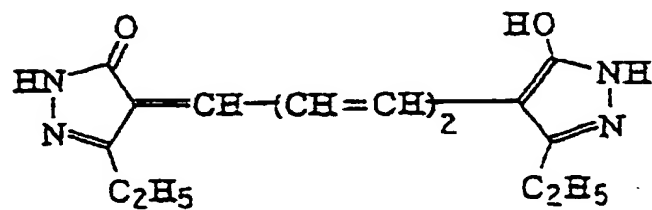
(III-3)



(III-4)



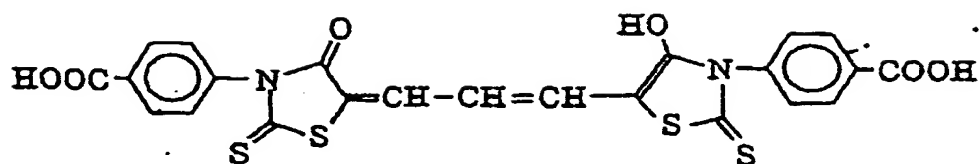
(III-5)



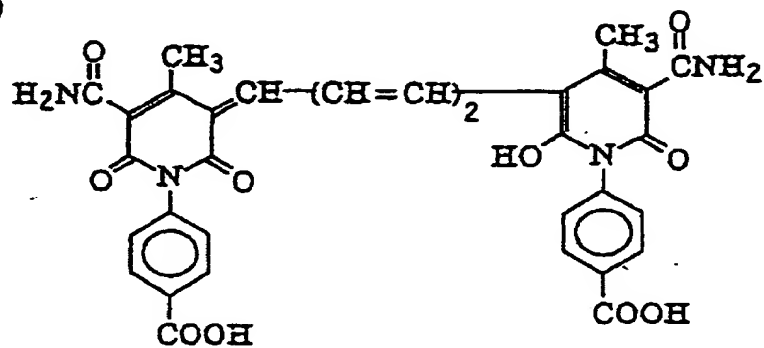
【0 1 2 4】

【化 4 2】

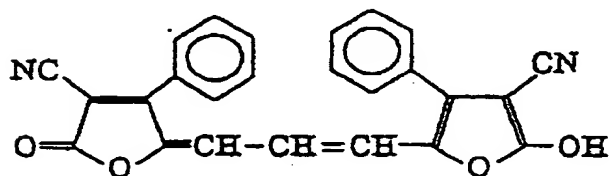
(III-6)



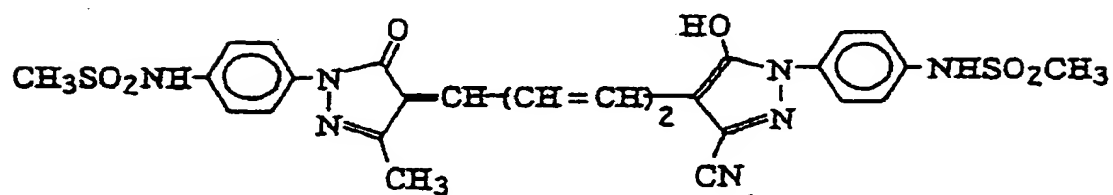
(III-7)



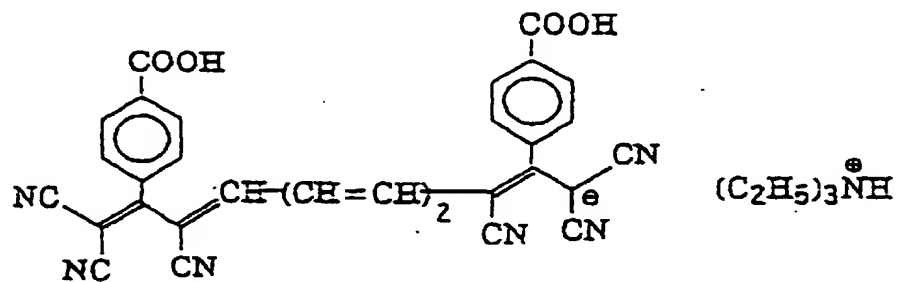
(III-8)



(III-9)



(III-10)



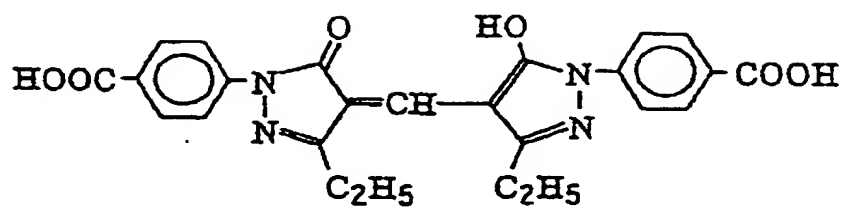
特平 1 0 - 3 6 3 0 0 2

【 0 1 2 5 】

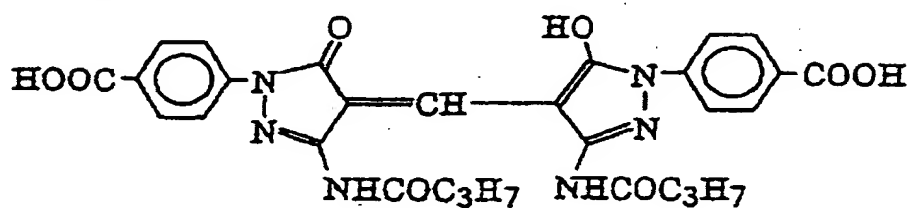


【化 4 3】

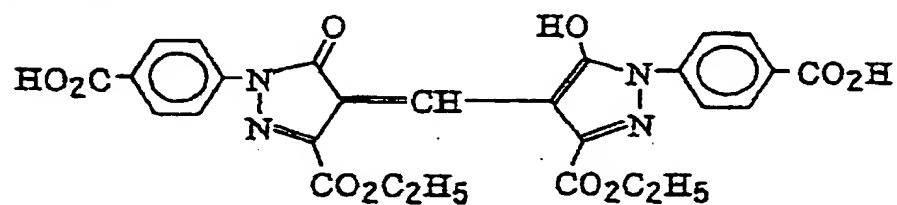
(III-11)



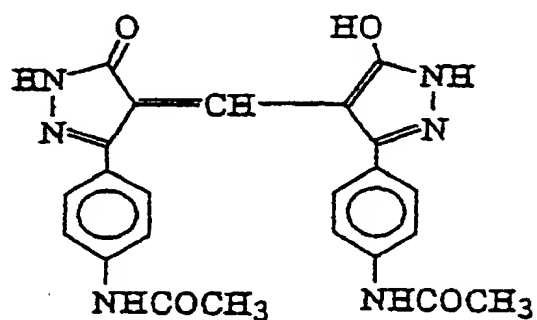
(III-12)



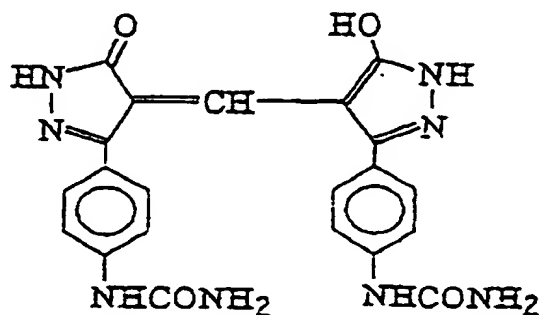
(III-13)



(III-14)



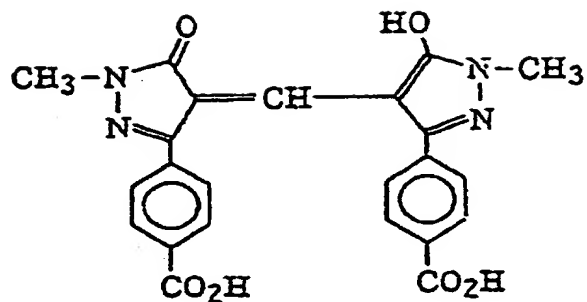
(III-15)



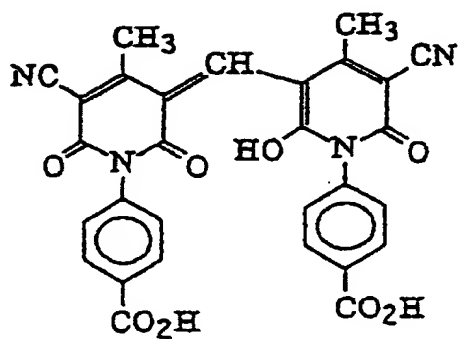
【0126】

【化44】

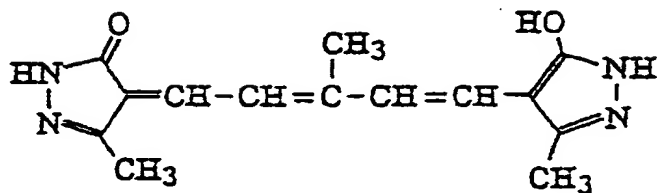
(III-16)



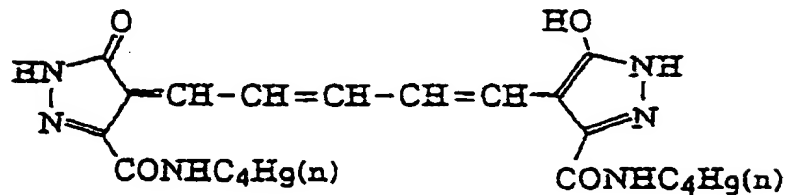
(III-17)



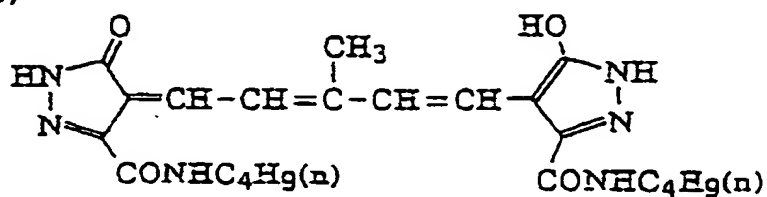
(III-18)



(III-19)



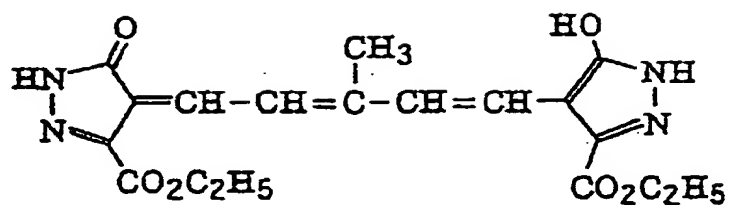
(III-20)



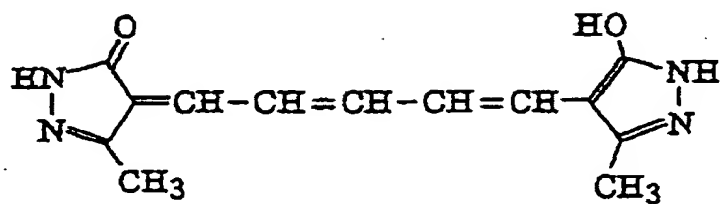
[0127]

【化45】

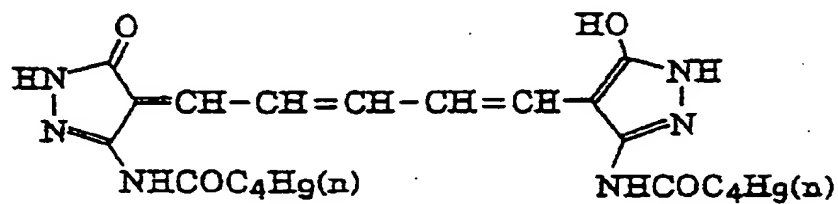
(III-21)



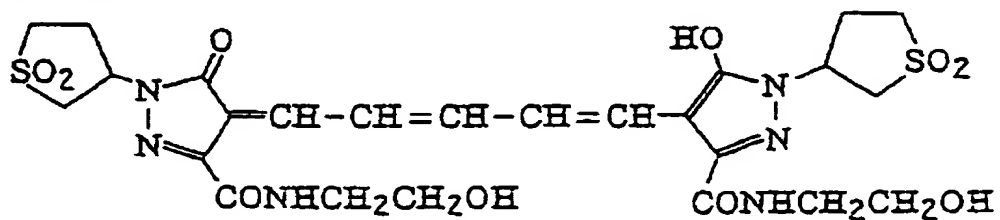
(III-22)



(III-23)

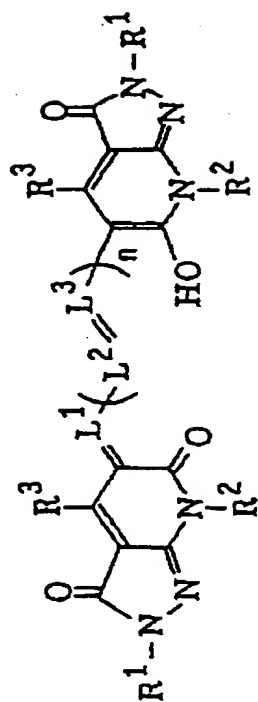


(III-24)



[0128]

【表 1】


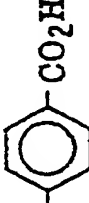
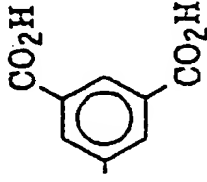
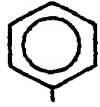

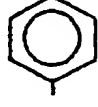
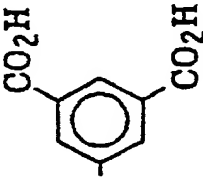


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$=L^1-(L^2=L^3)_n-$
IV-1		H	CH <sub>3</sub>	$=CH-CH=CH-$
IV-2		H	CH <sub>3</sub>	$=CH-CH=CH-$
IV-3	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	$=CH-CH=CH-$
IV-4		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$=CH-CH=CH-$
IV-5			CH <sub>3</sub>	$=CH-CH=CH-$
IV-6		CH <sub>3</sub>	-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$=CH-CH=CH-$

【0129】

【表 2】

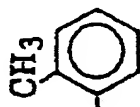
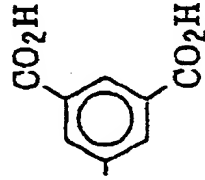

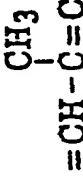
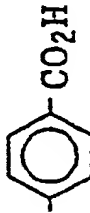
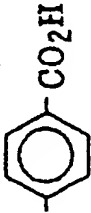
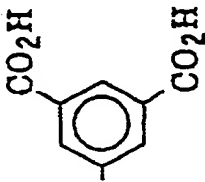
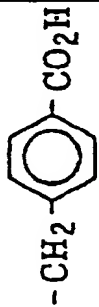
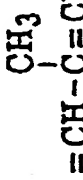
(続表 1)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$=L^1-(L^2=L^3)-_n$
IV-7		CH <sub>3</sub>	-CO <sub>2</sub> H	=CH-CH=CH-
IV-8	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-9	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-11			CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-12			CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-

【0130】

【表 3】




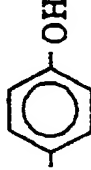

(続き 2)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
IV-13			CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-14		H	CH <sub>3</sub>	
IV-15		H	-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-16		H	CO <sub>2</sub> H	=CH-CH=CH-
IV-17		H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-18		H	CH <sub>3</sub>	

【0131】

【表 4】

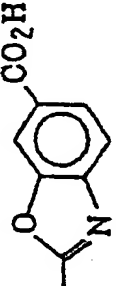

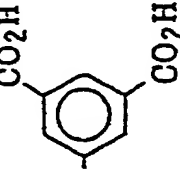
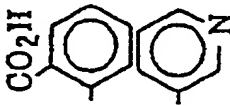

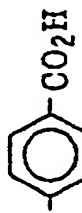
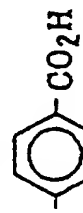
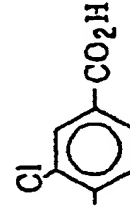
(続き 3)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
IV-19		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	H	=CH-CH=CH-
IV-20		-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{array}$
IV-21		H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-22		H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-23	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-24	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-25	H		CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-26	H	H	-CO <sub>2</sub> H	=CH-CH=CH-

【0132】

【表 5】

(続色 4)


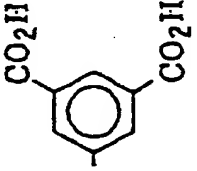


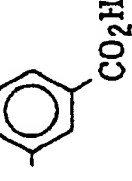
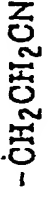
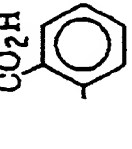

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
IV-27		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=CH-CH=CH-
IV-28		-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ =\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{matrix}$
IV-29		-COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-30	H		CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-31		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ =\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{matrix}$
IV-32			CN	=CH-CH=CH-
IV-33		H	H	=CH-CH=CH-
IV-34		H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=CH-CH=CH-

【0133】



【表 6】

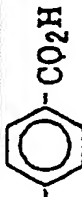
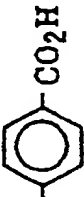



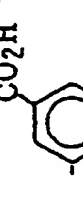
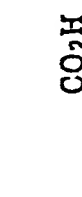
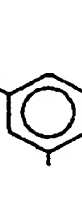
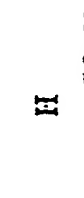
(続き 5)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$=L^1-(L^2=L^3)-n$
IV-35		H	(n)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	=CH-CH=CH-
IV-36		CH <sub>3</sub>	-NHCH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-37		-COCH <sub>3</sub>	-NHCOCH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-38		-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-39		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-40		H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-41		H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-42		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=CH-CH=CH-

【0134】

【表 7】

(続き 6)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$=L^1-(L^2=L^3)-$
IV-43		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ =\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{array}$
IV-44		H	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ =\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{array}$
IV-45		H	CO <sub>2</sub> H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ =\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{array}$
IV-46		H	CO <sub>2</sub> H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ =\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \end{array}$
IV-47	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN		CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-48	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN		CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-49		H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-
IV-50		H	CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-CH=CH-
IV-51	-CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	=CH-CH=CH-CH=CH-

【0135】

本発明に用いられる染料は、国際特許WO88/04794号、欧州公開特許第274,723A1号、同第276,566号、同第299,435号、特開昭52-92716号、同55-155350号、同55-155351号、同

61-205934号、同48-68623号、米国特許第2,527,583号、同第3,486,897号、同第3,746,539号、同第3,933,798号、同第4,130,429号、同第4,040,841号、特開平3-282244号、同3-7931号、同3-167546号等の明細書あるいは公報に記載されている方法又はその方法に準じて合成できる。

【0136】

本発明で用いられる、染料の固体微粒子分散物は、公知の方法で調製できる。製造法の詳細は、機能性顔料応用技術（シーエムシー刊、1991年）などに記載されている。

メディア分散は一般的な方法の一つである。この方法では染料粉末またはそのウェットケーキと呼ばれる水や有機溶媒で湿った状態の染料を、水性スラリーにし、公知の粉碎機（例えばボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、縦型サンドミル、ローラーミル、ピンミル、コボールミル、キャディーミル、横型サンドミル、アトライター等）を用いて、分散メディア（スチールボール、セラミックボール、ガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアシリケートビーズ、ジルコニアビーズ、オタワサンドなど）の存在下で機械力によって粉碎する。これらのうち、ビーズの平均直径は好ましくは2mmないし0.3mm、より好ましくは1mmないし0.3mm、さらに好ましくは0.5mmないし0.3mmのものが用いられる。これらの他にジェットミル、ロールミル、ホモジナイザー、コロイドミルやデゾルバーによって粉碎する方法や、超音波分散機による粉碎方法も用いることができる。

【0137】

また米国特許第2,870,012号に開示されているように、均一溶液に溶解した後、貧溶媒を加えて固体微粒子を析出させたり、例えば特開平3-182743号に開示されているように、アルカリ溶液に溶解した後pHを下げることで、固体微粒子を析出させる方法も用いることが出来る。

【0138】

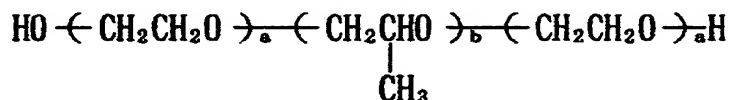
これらの固体微粒子分散物を調製するときは、分散助剤を存在させるのが好ましい。従来より開示されてきた分散助剤としては、アルキルフェノキシエトキシ

スルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナトリウムオレイルメチルタウライド、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮重物、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、硫酸セルロース等のアニオン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系分散剤、カチオン系分散剤やベタイン系分散剤があげられるが、下記一般式〔V-a〕又は〔V-b〕で表されるポリアルキレンオキサイドを用いることが特に好ましい。

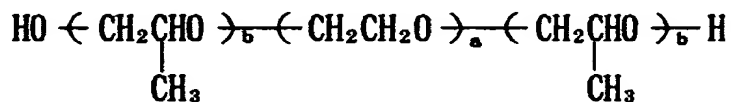
【0139】

【化46】

一般式 (V-a)



一般式 (V-b)



【0140】

一般式〔V-a〕及び〔V-b〕中、a及びbはそれぞれ5ないし500の値を示す。好ましいaとbの値はそれぞれ10～200、より好ましいaとbの値はそれぞれ50～150である。aとbの値がこの範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

【0141】

上記分散助剤において、ポリエチレンオキサイド部の比率は重量比で好ましくは0.3ないし0.9、より好ましくは0.7ないし0.9、更に好ましくは0.8ないし0.9であり、また、上記分散助剤の平均分子量は好ましくは1,000ないし10,000である。

00ないし30, 000、より好ましくは5, 000ないし40, 000、更に好ましくは8, 000ないし20, 000である。更に、上記分散助剤のHLB（親水性親油性バランス）は好ましくは7ないし30、より好ましくは12ないし30、更に好ましくは18ないし30である。数値がこの範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

【0142】

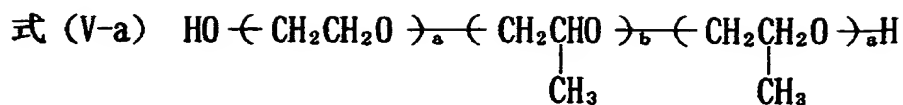
これらの化合物は市販品として入手可能であり、たとえばBASF社のPluronic等がある。

【0143】

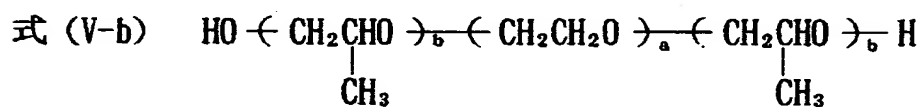
以下に本発明に用いられる一般式〔V-a〕又は〔V-b〕で表される化合物の具体例を記載する。

【0144】

【表 8】



No.	ポリエリ チレンの 重量比	平均 分子 量	H L B	No.	ポリエリ チレンの 重量比	平均 分子 量	H L B
V-1	0.5	1900	$\geq 18$	V-11	0.7	7700	$\geq 20$
V-2	0.8	4700	$\geq 20$	V-12	0.8	11400	$\geq 20$
V-3	0.3	1850	7~12	V-13	0.8	13000	$\geq 20$
V-4	0.4	2200	12~18	V-14	0.3	4950	7~12
V-5	0.4	2900	12~18	V-15	0.4	5900	12~18
V-6	0.5	3400	12~18	V-16	0.5	6500	12~18
V-7	0.8	8400	$\geq 20$	V-17	0.8	14600	$\geq 20$
V-8	0.7	6600	$\geq 20$	V-18	0.3	5750	7~12
V-9	0.4	4200	12~18	V-19	0.7	12600	$\geq 18$
V-10	0.5	4600	12~18				



No.	ポリエリ チレンの 重量比	平均分子量	H L B
V-20	0.5	1950	12~18
V-21	0.4	2650	7~12
V-22	0.4	3600	7~12
V-23	0.8	8600	12~18

【0145】

本発明において、本発明の染料に対する上記分散助剤の使用量は重量比で好ま

しくは0.05ないし0.5、より好ましくは0.1ないし0.3である。分散助剤の使用量がこの範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

また固体微粒子分散物の調製時に分散物の安定化や低粘度化の目的でポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、多糖類、ゼラチンなどの親水性コロイドを共存させることもできる。本発明においては後記一般式〔VI〕の化合物を共存させることが特に好ましい。

【0146】

本発明の染料の固体微粒子分散物は、特開平5-216166号公報に開示されているような方法で、分散前、分散中または分散後に加熱処理されることが好ましい。

【0147】

本発明による染料は感光材料中に組み込む前に40℃以上の熱処理が行われる。本発明において染料分散物に好ましく適用される熱処理としては、染料粉体を溶媒中で加熱するなど固体状に微分散する工程の前に行う方法と、染料を分散剤の存在下で水あるいは他の溶媒中に分散する際冷却せず、あるいは温度をかけて分散を行う方法、および分散後の液や塗布液を加熱処理する方法とがあるが、分散後に行なうのが特に好ましい。

【0148】

一般式〔I〕の染料を含有する固体微粒子分散物が、特定の層に複数種用いられているときは少なくとも1種が熱処理されていればよい。

【0149】

分散時及び分散後熱処理中のpHは分散物が安定に存在する条件であればよく、好ましくはpH2.0以上8.0以下、より好ましくは2.0以上6.5以下、更に好ましくは2.5以上4.5未満である。熱処理中のpHがこの範囲であると塗布物の膜強度改良の点で好ましい。

分散物のpH調整は、例えば硫酸、塩酸、酢酸、クエン酸、リン酸、しゅう酸、炭酸、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムやそれらからなる緩衝液を用いることができる。

【0150】

熱処理をする温度としては熱処理をする工程、粉体ないし粒子の大きさ形状、熱処理条件、溶媒などによって異なるので一概には云えず40℃以上で染料が分解しない範囲であれば何度でもよいが、粉体で熱処理する場合には40℃ないし200℃が適当であり、好ましくは90℃ないし150℃が適当であり、溶媒中で熱処理する場合には40℃ないし150℃、好ましくは90℃ないし150℃、分散中に熱処理する場合には40℃ないし90℃が適当であり、好ましくは50℃ないし90℃、分散後の分散液を熱処理する場合には40℃ないし100℃が適当であり、好ましくは50℃ないし95℃である。熱処理の温度が40℃より低いと効果が乏しく好ましくない。

## 【0151】

熱処理が溶媒中で行われる場合、その溶媒の種類としては、染料を実質的に溶解しないものであれば制限はなく、例えば水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソアミルアミルコール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル）、アルキルカルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル）、エーテル類（例えば、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド）等を挙げることができる。

## 【0152】

また、これらの溶媒単独では染料が溶解してしまう場合でも、水や他の溶媒と混合したり、pHを調節することで染料が実質溶解しなければ使用することができる。

## 【0153】

熱処理する時間についても一概には云えず、温度が低ければ長時間を要し、高ければ短時間で済む。製造工程上影響のない範囲内で熱処理が実現できるように任意に設定することができるが、通常1時間ないし4日であることが好ましい。

## 【0154】

写真感光材料に染料の微粒子を含有してなる層を設けるには、このようにして



得た微粒子を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な粒子の固体分散物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることが出来る。

上記バインダーは感光性乳剤層や、非感光性層に用いることができる親水性のコロイドであれば特に制限はないが、通常ゼラチンまたはポリビニルアルコールやポリアクリルアミド等の合成ポリマーが用いられる。

【0155】

固体分散物中の微粒子は、平均粒子径  $0.005\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.01\mu\text{m} \sim 0.7\mu\text{m}$  であることが好ましい。この範囲であると微粒子の非凝集性、光の吸収効率の点で好ましい。

本発明で用いる一般式〔I〕の染料の固体微粒子分散物は、単独又は複数の固体微粒子分散物と併用して使用することができる。

【0156】

さらに、固体微粒子を添加する親水性コロイド層はただ一層でも良いし、複数層であっても良い。たとえば、単独の固体微粒子分散物をただ一層に添加する場合、複数層に分割して添加する場合、複数の固体微粒子分散物をただ一層に同時に添加する場合、それぞれ別層に添加する場合などが例として挙げられるが、上記に限られるものではない。

【0157】

さらに、固体微粒子分散物は、アンチハレーション層として必要な量を組み込まれたうえ、イラジエーション防止用に感光性ハロゲン化銀乳剤層に必要な量を添加されることもできる。

本発明で用いる一般式〔I〕の染料の固体微粒子分散物を含有する親水性コロイド層は、支持体とこれに最も近いハロゲン化銀乳剤層の間に設けられる。ここで、支持体とこれに最も近いハロゲン化銀乳剤層の間には、固体微粒子分散物を含有する親水性コロイド層以外の他の非感光性親水性コロイド層を有していてもよい。

【0158】

本発明で用いる染料の固体微粒子分散物は、ハロゲン化銀写真感光材料におい

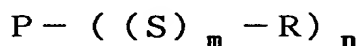
て、染料の色相に応じて非感光性親水性コロイド層に含有されるが、該非感光性層が複数層設けられている態様の感光材料においては、これらの複数層に含有させることもできる。

本発明の固体微粒子分散物中の染料濃度は0.1～50重量%が適当であり、好ましくは2～30重量%である。染料濃度がこの範囲であると分散物の粘度の点で好ましい。また、固体微粒子染料の好ましい塗布量は、約0.05～0.5 g/cm<sup>2</sup> である。

【0159】

本発明においては、固体微粒子分散物とともに下記一般式〔VI〕で表わされる化合物を同一写真構成層に含有することが好ましい。

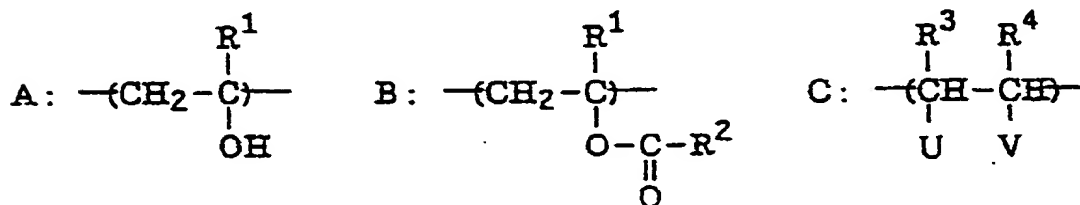
一般式〔VI〕



一般式〔VI〕中、Rは水素原子、疎水性基または疎水性重合体を表わし、Pは下記構層単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、Pの重合度が10以上3500以下の重合体を表わす。nは1又は2を表わす。mは1又は0を表わす。

【0160】

【化47】



【0161】

ここで、R<sup>1</sup> は-H又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> は-H又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup> は-H又は-CH<sub>3</sub>を表わし、R<sup>4</sup> はH、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CNを表わし、Xは-H、-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONH<sub>2</sub>を表わし、Yは-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）、

$-\text{SO}_3\text{H}$  (アンモニウム基又は金属塩を含む)、 $-\text{OSO}_3\text{H}$  (アンモニウム基又は金属塩を含む)、 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (アンモニウム基又は金属塩を含む)、 $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は  $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  を表わす。

【0162】

上記一般式〔VI〕で表わされる化合物の代表的な例として、ビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体あるいは更にカルボキシ基等のアニオン性基を有する第3モノマー成分を含むビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体の末端をアルキル基又は疎水性重合体で変性したものが挙げられる。

【0163】

ポリビニルアルコール (PVA) 系重合体は、従来から写真分野において、それ自身保護コロイドとして、又はフィルムの強度向上のためにゼラチン等の水溶性蛋白質保護コロイドとブレンドして用いられている (例えば、特開昭63-20349号公報) が、一般式〔VI〕で表される化合物を染料の固体微粒子分散物と組み合わせて用いることにより、染料とバンダー (ゼラチン等) の相互作用により、塗布が困難になったり、所望の吸収を有する塗布層が得にくいといった問題が解決でき好ましい。

【0164】

本発明で好ましく用いられる一般式〔VI〕で表される化合物は、写真分野で従来用いられていた界面活性剤よりも比較的分子量が大きいたことが好ましい (分子量1000以上)。更に従来の界面活性剤の親水性基が、エチレンオキサイド等のノニオン性のアルキレンオキサイド基、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基などのアニオン性基、四級アンモニウム基などのカチオン性基を通常一つ有しているのに対して、一般式〔VI〕で表される化合物の親水性基は、OH基を含むモノマー単位の繰り返し構造、アニオン性基の繰り返し構造及びカチオン性基の繰り返し構造のうちのいずれか1つ以上を有することが必要である。

【0165】

一般式〔VI〕で表される化合物は、塗布助剤、帯電防止剤、表面摩擦調節剤、

表面疎水化剤としても使用することができる。

【0166】

一般式〔VI〕におけるRの疎水性基としては、脂肪族基（例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基など）、芳香族基（例えばフェニル基、ナフチル基など）及び脂環基があり、これらは置換されているものも含む。置換基としては、脂肪族基、芳香族基、脂環基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、N-置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基などが挙げられる。

【0167】

一般式〔VI〕におけるRの疎水性基がアルキル基の場合には、炭素数3～70、好ましくは4～50、特に8～24が好ましい。

更に、Rは、置換又は未置換の、脂環基、芳香族炭化水素基又は疎水性重合体の場合、分散安定性を高める効果がより大きい。

【0168】

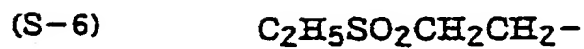
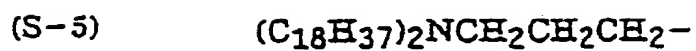
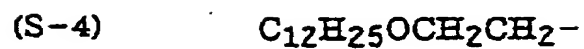
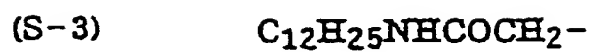
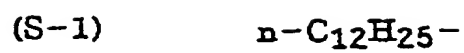
また、一般式〔VI〕におけるRが疎水性重合体の場合、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル（例えばポリメタクリル酸メチル）及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、ポリブテン、ポリ酢酸ビニル、ポリパーサチック酸ビニル等に代表される水に不溶性のビニル重合体やビニル共重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレンの如き水に不溶性のポリオキシアルキレン類、更にはポリアミド及びポリエステル等の水不溶性重合体等が挙げられる。特にポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体並びにポリ塩化ビニルが好ましく用いられる。また、疎水性重合体の重合度は2以上500以下、好ましくは2以上200以下、更に好ましくは2以上100以下である。

【0169】

一般式〔VI〕のRが疎水性基の場合の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

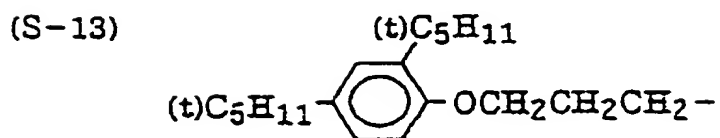
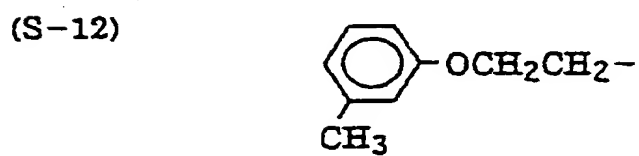
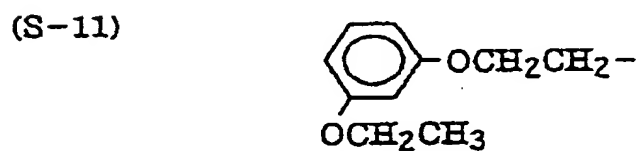
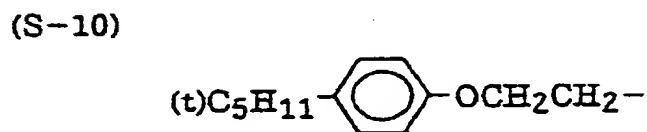
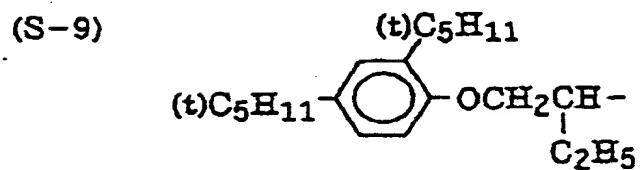
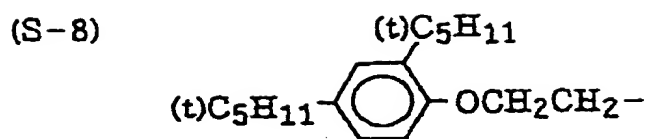
【0170】

【化 48】



【0171】

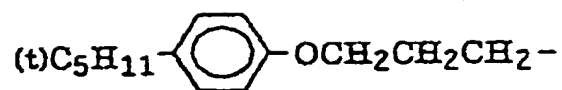
【化 49】



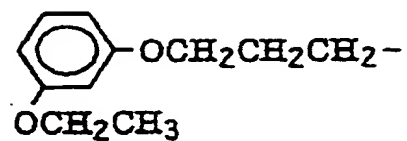
【0172】

【化 50】

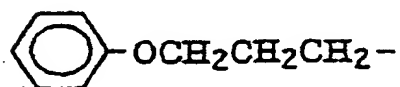
(S-14)



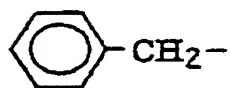
(S-15)



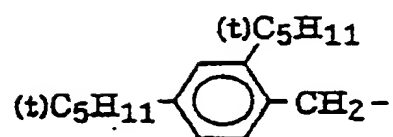
(S-16)



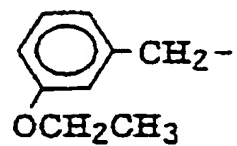
(S-17)



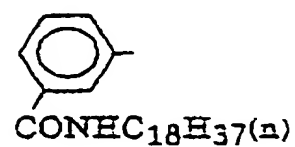
(S-18)



(S-19)



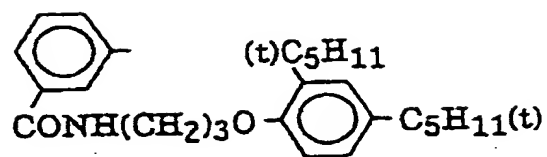
(S-20)



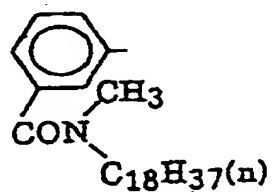
【0173】

【化 5 1】

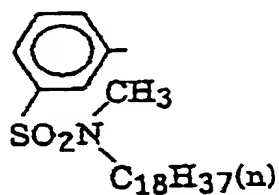
(S-21)



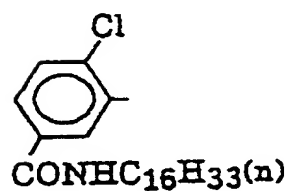
(S-22)



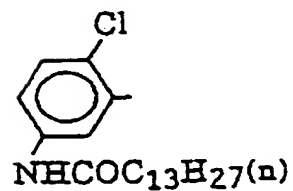
(S-23)



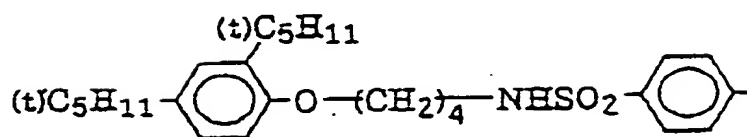
(S-24)



(S-25)



(S-26)

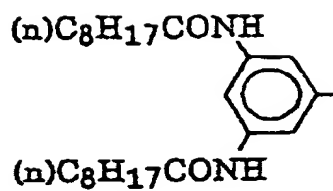




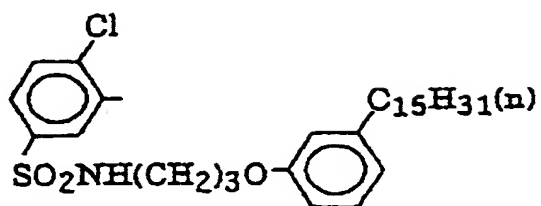
【0174】

【化52】

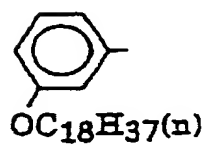
(S-27)



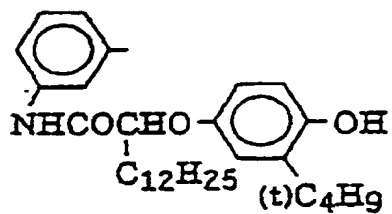
(S-28)



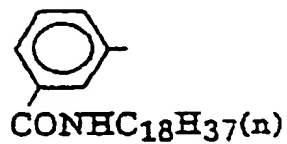
(S-29)



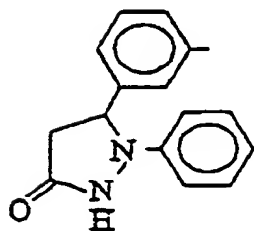
(S-30)



(S-31)



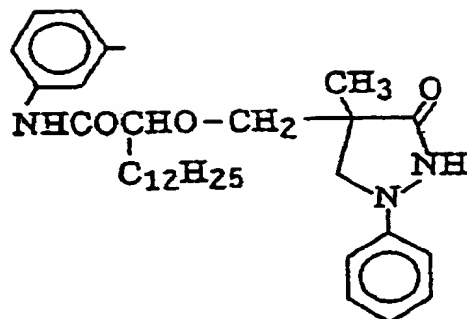
(S-32)



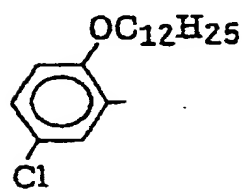
【0175】

【化53】

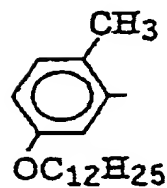
(S-33)



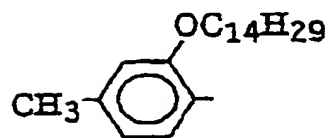
(S-34)



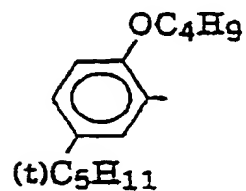
(S-35)



(S-36)



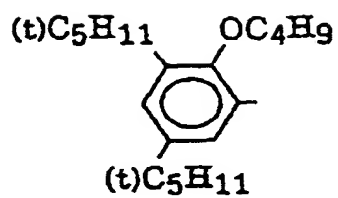
(S-37)



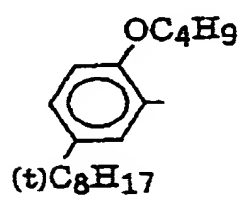
【0176】

【化 5 4】

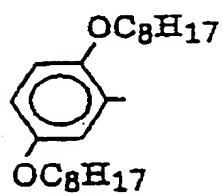
(S-38)



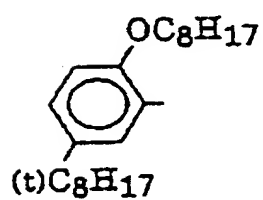
(S-39)



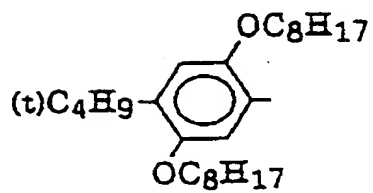
(S-40)



(S-41)



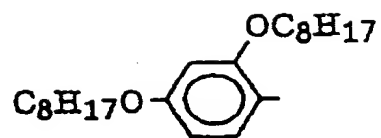
(S-42)



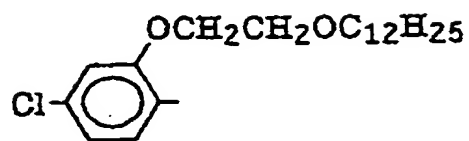
【0 1 7 7】

【化 5 5】

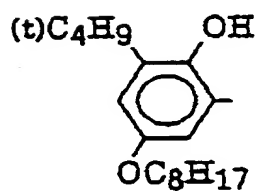
(S-43)



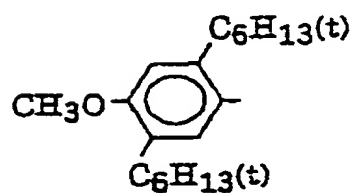
(S-44)



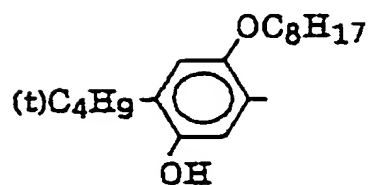
(S-45)



(S-46)



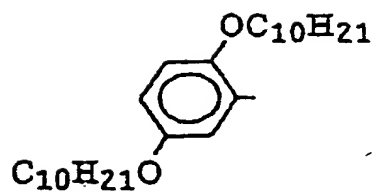
(S-47)



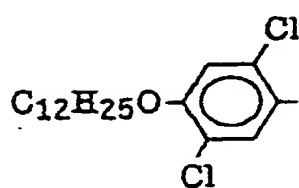
【0 1 7 8】

【化 56】

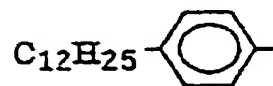
(S-48)



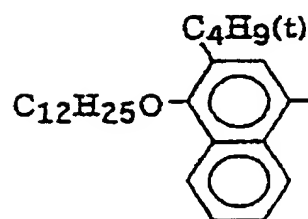
(S-49)



(S-50)



(S-51)



【0179】

一般式〔VI〕で表される化合物に関し、Pは上記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含む重合体である。

【0180】

構造単位Aとしては具体的には、ビニルアルコール、 $\alpha$ -メチルビニルアルコール、 $\alpha$ -プロピルビニルアルコール等が挙げられる。

構造単位Bとしては酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びこれらの $\alpha$ 置換体が挙げられる。

【0181】

更に構造単位Cとしてはアクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸（それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、マレイン酸又はイタコン酸（それぞれモノアルキルエステル、アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、ビニルホスホン酸、ビニル硫酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸又は2-メタクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸（それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド又はメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の水中でイオン解離する単量体単位が挙げられる。

【0182】

これらの中で構造単位Aとしては、ビニルアルコール単位が、構造単位Bとしては酢酸ビニル単位が、また構造単位Cとしてはカルボン酸（アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）又はスルホン酸（アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）がより好ましい単位である。

【0183】

上記構造単位A、B及びCの含量については特に制限はないが、構造単位Cの含量が1モル%以下の場合、一般式〔VI〕で表される重合体が水溶性又は水分散性であるためには、構造単位Aの含量は50モル%～100モル%であるのが好ましい。

【0184】

本発明で好ましく用いられる一般式〔VI〕で表される化合物は水溶性から水分散性まで広い範囲のものを含む。本発明で好ましく用いられる一般式〔VI〕で表される化合物が水溶性又は水分散性である限りにおいては、Pが上記構造単位A、B及びC以外の構造単位を含むことも何ら差し支えなく、これらの構造単位として、例えばエチレン、プロピレン、イソプテン、アクリロニロリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又はフッ化ビニル単位が挙げられる。

## 【0185】

該Pの重合度は10～3500、好ましくは10～2000、更に好ましくは10～1000、特に好ましくは10～500である。

## 【0186】

構造単位A及びBにおける $R^2$ の低級アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。また、該アルキル基はヒドロキシル基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルホンアミド基等により置換されていてもよい。

## 【0187】

親水性コロイド層のバインダーとして、写真性、製造適性、物理性などの理由でゼラチンが最も一般的に用いられる。一般式〔VI〕で表される化合物をゼラチンに対して1重量%以上の割合で混合して用いる場合、ゼラチンと相溶する組成の化合物が好ましい。そのような化合物としては、構造単位Bが50モル%以下、構造単位Cがカルボキシル基を含み且つ該カルボキシル基が単位あたり1個の場合その含率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上であり、該カルボキシル基が単位あたりn個の場合その含率は上記の $1/n$ が好ましい。ゼラチンとの相溶性の観点より特に好ましい一般式〔VI〕で表される化合物としては、構造単位Aがビニルアルコールで含率が50モル%以上、構造単位Bが酢酸ビニルで40モル%以下、構造単位Cがイタコン酸（アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）で2モル%以上である重合体である。

## 【0188】

また写真要素は通常親水性バインダーの多層構成よりなるが、層構成によってはある層のバインダーとして、一般式〔VI〕で表される化合物を単独で用いることもでき、そのような場合にはゼラチンと相溶性が十分でないものも用いることができる。

【0189】

一般式〔VI〕で表される化合物は、本発明の感光材料の用途により、これを構成するP及びRの最適化学組成、分子量等は異なるが、どの目的においても、PとRの重量比が $0.001 \leq R/P \leq 2$ 、より好ましくは $0.01 \leq R/P \leq 1$ の組成を有するものが特に好ましい。

【0190】

本発明における一般式〔VI〕で表わされる化合物の具体例を表-Aに挙げるが、これに限定されるものではない。

【0191】



【表9】

表-A

化合物 No.	R	P				n*3
		重合度	A*1 含率 (モル%)	B*2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)	重合度
VI-1	(S-1)	—	98	2	—	300
VI-2	(S-1)	—	88	12	—	300
VI-3	(S-1)	—	98	2	—	200
VI-4	(n)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	90	10	—	78
VI-5	(t)C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	88	12	—	88
VI-6	(n)C <sub>30</sub> H <sub>61</sub>	—	88	12	—	750
VI-7	(n)C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	98	2	—	260
VI-8	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (分岐)	—	98	2	—	300
VI-9	ポリメタクリル酸 メチル	22	94.5	2.5	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-CH}_3 \\   \\ \text{CONHC-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110
VI-10	ポリスチレン	20	93.6	1.4	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	150
VI-11	ポリオキシブレン ビレン	55	79.1	15.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	440
VI-12	ポリスチレン	10	89.7	0.3	同上	45

特平 1 0 — 3 6 3 0 0 2

【 0 1 9 2 】

【表 10】

表-A(つづき1)

化合物 No.	R	P					n*3
		重合度	A*1含率 (モル%)	B*2含率 (モル%)	C含率(モル%)	重合度	
VI-13	ポリスチレン	10	0	70.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\   \\ \text{CONH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	105	1
VI-14	ポリオキシプロピレン	50	95.6	2.4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\   \\ \text{CONH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	2
VI-15	ポリスチレン	20	95.4	1.6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	85	2
VI-16	ポリスチレン	20	88	2	同上	300	1
VI-17	ポリメタクリル酸 メチル	30	88	2	同上	300	1
VI-18	ポリアクリル酸 n-ブチル	30	88	2	同上	300	1

特平 1 0 - 3 6 3 0 0 2

【 0 1 9 3 】

【表 11】

表-A(つづき2)

化合物 No.	R	P					n*3	
		重合度	A*1含率 (モル%)	B*2含率 (モル%)	C含率(モル%)	重合度		
VI-20	(S-1)	—	88	2	同 上	10.0	400	1
VI-21	(S-1)	—	88	2	同 上	7.5	300	1
VI-22	(S-1)	—	88	2	同 上	6.0	300	1
VI-23	ポリメタクリル酸 n-ブチル	10	98	2	—	—	300	1
VI-24	ポリスチレン	20	98	2	—	—	300	1
VI-25	(S-7)	—	98	2	—	—	180	1
VI-26	(S-8)	—	98	2	—	—	110	1
VI-27	(S-10)	—	98	2	—	—	190	1
VI-28	(S-18)	—	98	2	—	—	88	1
VI-29	(S-27)	—	98	2	—	—	200	1
VI-30	(S-50)	—	98	2	—	—	200	1
VI-31	(S-39)	—	93	2	CH <sub>2</sub> COONa   -(CH <sub>2</sub> CH)-   COOH	5.0	400	1
VI-32	(S-50)	—	93	2	同 上	—	400	1

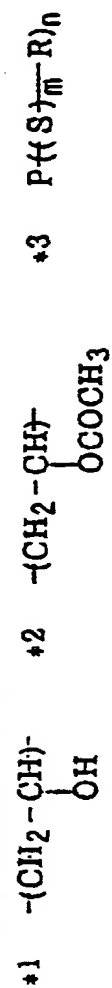
特平 1 0 - 3 6 3 0 0 2

【 0 1 9 4 】

【表 12】

表-A(つづき3)

化合物 No.	R	P				n*3	m*3
		重合度	A*1 含率 (モル%)	D*2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)		
VI-33	(S-1)	—	93	2	$\begin{array}{c} \text{-(CH)-CH-} \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	1	1
VI-34	(S-39)	—	93	2	同上	1	1
VI-35	(S-50)	—	93	2	同上	1	1
VI-36	ポリスチレン	20	93	2	同上	1	1
VI-37	H	—	97	2	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ $ $ $\text{COOH}$	1	0
VI-38	H	—	88	12	—	1	0
VI-39	H	—	88	10	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ $ $ $\text{COOH}$	1	0



【0195】

本発明における一般式〔VI〕の化合物の使用量は、使用する固体微粒子分散物の物性、量によって異なるが、通常  $0.001 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $0.002 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  である。この範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

本発明において一般式〔VI〕の化合物は、分散物を調製する際の分散剤として用いても、分散後に共存させても、塗布直前に共存させてもよい。

【0196】

一般式〔VI〕で表される化合物は、例えば、特開昭 62-288643 号、同 61-254237 号、同 61-254238 号、同 61-254239 号、同 61-254240 号等の公報に記載される方法によって合成することができる。また、一般式〔VI〕の重合体における R がアルキル基の場合は、市販品としても入手可能である（例えば、株式会社クラレ製 MP-103、MP-203、MP102 など）。

【0197】

本発明の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理において、映画用ポジ感材は、下記の従来より用いられてきた処理工程で処理できる。また、カーボンレジンバック層の代わりに染料の固体微粒子分散物によるアンチハレーション層を有する本発明の映画用ポジ感材の場合は、レジンバック層除去のための、（1）プレバス浴及び（2）水洗浴の各工程を削減できる。また、このような短縮された処理工程を取った場合、本発明の鮮鋭度と白地汚染改良の両立の効果はより顕著に表れる。

【0198】

従来の映画用ポジ感材の標準的な処理工程（乾燥以外）

- （1）プレバス浴
- （2）水洗浴
- （3）発色現像浴
- （4）停止浴
- （5）水洗浴



- (6) 第一定着浴
- (7) 水洗浴
- (8) 漂白促進浴
- (9) 漂白浴
- (10) 水洗浴
- (11) サウンド現像 (塗り付け現像)
- (12) 水洗
- (13) 第二定着浴
- (14) 水洗浴
- (15) 安定浴

【0199】

次に本発明のハロゲン化銀写真感光材料の写真層等について記載する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、反転フィルム、映画用カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、映画用ポジフィルムなど一般用、映画用カラー感光材料に適用することができる。

【0200】

本発明のカラー感光材料は、典型的な例として、透明支持体上に、実質的に感色性の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。

【0201】

撮影用感材において用いられる好ましいハロゲン化銀は約0.5モル%から約30モル%のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。また、映画用カラーポジフィルムに用いられる好ましいハロゲン化銀は塩臭化銀や塩化銀であり、特に塩化銀含有率が90モル%以上で残りが臭化銀（沃化銀）であるものが好ましく、特に98モル%以上である場合が好ましい。

【0202】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的

な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0203】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)”、および同No.18716（1979年11月）、648頁、同No.307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V.L. Zelikman, et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0204】

米国特許第3,574,628、同第3,655,394および英国特許第1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻248～257頁（1970年）；米国特許第4,434,226、同第4,414,310、同第4,433,048、同第4,439,520および英国特許第2,112,157 に記載の方法により簡単に調製することができる。

【0205】

結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合

物を用いてもよい。

【0206】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号公報に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0207】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR D No.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0208】

米国特許第4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、米国特許第4,626,498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75  $\mu\text{m}$ 、特に0.05～0.6  $\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数

の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

## 【0209】

本発明の感光材料の塗布銀量は、 $6.0\text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、 $4.5\text{ g/m}^2$ 以下が最も好ましい。

## 【0210】

支持体上に設けられた感光性ハロゲン化銀乳剤層や非感光性親水性コロイド層(中間層や保護層など)からなる写真構成層中のいずれかの層、好ましくはハロゲン化銀乳剤層に、1-アリール-5-メルカプトテトラゾール化合物をハロゲン化銀1モル当たり $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モル添加することが好ましく、更には $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モル添加することが好ましい。この範囲で添加することによって、連続処理後の処理済みカラー写真表面への汚れをいっそう少なくすることができる。

## 【0211】

このような1-アリール-5-メルカプトテトラゾール化合物としては、1位のアリール基が無置換または置換フェニル基であるものが好ましく、この置換基の好ましい具体例としてはアシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、 $-\text{NHCO}_5\text{H}_{11}(\text{n})$ など)、ウレイド基(例えば、メチルウレイドなど)、アルコキシ基(例えばメトキシなど)、カルボン酸基、アミノ基、スルファモイル基などであって、これらの基はフェニル基に複数個(2~3個など)結合していてもよい。また、これの置換基の位置はメタまたはパラ位が好ましい。

## 【0212】

これらの具体例としては、1-(m-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールや1-(m-アセチルアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾールが挙げられる。

## 【0213】

本発明に使用できる写真用添加剤は以下のリサーチディスクロージャー誌(RD)に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
--------	---------	---------	----------

1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～649頁右欄	866～868頁
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650頁左欄	873頁
6. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
7. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
9. スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
10. マット剤			878～879頁

【0214】

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー；EP 513,496Aの式(1),(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；特開平5-307248号公報の請求項1の一般式(I)で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425号公報の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-54(41頁)）；US 4,476,219のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17, 19(カラム17), II-24 (カラム19)）。

【0215】

マゼンタカプラー；特開平3-39737(L-57 (11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下))；EP 456,257のA-4 -63(134頁), A-4 -73, -75(139頁)；EP 486,965のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)；特開平6-43611の段落0024のM-45, 特開平5-204106

の段落0036のM-1;特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー（本発明のシアンカプラーと併用しうるカプラー）：特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14~16頁);特開平4-43345のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42~43頁);特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー：特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。

サウンドトラック形成用赤外カプラー：特開平63-143546号および該特許に引用されている特許に記載のカプラー。

#### 【0216】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125 570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV) で表わされるイエローカラーシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラーExM-7(202頁、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカラーシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式[C-1]で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36~45頁の例示化合物）が好ましい。

#### 【0217】

現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物（カプラーを含む）としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)で表わされる化合物（特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-113(36頁), T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁)）、EP 436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49(51頁)）、特開平5-307248の式(1)で表わされる化合物（特に段落0027の(23)）、EP 440,195 A2の5~6頁に記載の式(I), (II), (III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5頁の式(I), (I')で表わされる化合物（特に61頁の(60), (61)）及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物（特に段落0022の(7)）；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に

記載のLIG-X で表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物；US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物；US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7～10の化合物1～11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物；US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP 4 50,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物；US 4,857,447のクレーム1の式(I) で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1～Y-19）。

【0218】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93(140～144頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-, (1), (2), (6), (12)(カラム4～5)、US 4,923,787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3））；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30～33行の式(I)～(III), 特にI-47, 72, III-1, 27(24～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164(69～118頁), US 5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8～12頁のI-1～III-4, 特にII-2, US 5,139,931のカラム32～40のA-1～48, 特にA-39, 42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5～24頁のI-1～II-15, 特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1～28, 特にSCV-8；

【0219】

硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, US 4,618,573のカラム13～23の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54), 特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76), 特にH-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤プレカーサー：特開昭62-168139のP-24, 37, 39（6～7頁）；US 5,019,492のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28～29；

防腐剤、防黴剤：US 4,923,790のカラム3～15のI-1～III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤：US 4,923,793のカラム6～16のI-1～(14), 特にI-1, 60, (2), (13), US 4,952,483のカラム25～32の化合物1～65, 特に36; 化学増感剤：トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324の化合物50; 染料：特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27～29頁のV-1～23, 特にV-1, EP 445627Aの33～55頁のF-I-1～F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, EP 457153Aの17～28頁のIII-1～36, 特にIII-1, 3, W088/04794の8～26のDye-1～124の微結晶分散体, EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁), US 4,268,622の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10), US 4,923,788の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9); UV吸収剤：特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r), 101～427(6～9頁), EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～HBT-10(14頁), EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

### 【0220】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で $30^{\circ}\text{C}$ 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、その膜厚が $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 $25^{\circ}\text{C}$ 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng), 19巻、2, 124～129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式： $(\text{最大膨潤膜厚}-\text{膜厚})/\text{膜厚}$ により計算できる。



【0221】

ここで膨潤率とは、本発明のハロゲン化銀写真感光材料を 35℃の蒸留水に浸し膨潤させたときの平衡膨潤量を表す尺度であり、

膨潤率（単位：％）＝ 膨潤時の全膜厚／乾燥時の全膜厚×100  
と定義される。

膨潤率は 180％以上 280％以下が好ましく、200％以上 250％以下がより好ましい。

【0222】

膨潤率はゼラチン硬化剤の添加量を調節することにより上記範囲とすることができる。

【0223】

以下、支持体について説明する。プラスチックフィルム支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンのフィルムを挙げることができる。

【0224】

中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、特に 2 軸延伸、熱固定されたポリエチレンテレフタレートフィルムが、安定性、強靱さなどの点からも特に好ましい。

【0225】

支持体の厚さに特に制限はないが、15～500 μm の範囲が一般的で、特に 40～200 μ の範囲のものが取扱易さ、汎用性などの点から有利なため好ましく、100～150 μ が最も好ましい。透過型支持体とは、好ましくは可視光が 90％以上透過するものを意味し、光の透過を実質的に妨げない量であれば染料化ケイ素、アルミナゾル、クロム塩、ジルコニウム塩などを含有していても良い。

【0226】

上記プラスチックフィルム支持体の表面に、感光層を強固に接着させるために

、一般に下記の表面処理が行なわれる。帯電防止層（バック層）が形成される側の表面も、一般に同様な表面処理が行なわれる。

（１）薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸素処理、などの表面活性処理したのち直接に写真乳剤（感光層形成用塗布液）を塗布して接着力を得る方法と、

（２）一旦これらの表面処理した後、下塗層を設けこの上に写真乳剤層を塗布する方法との二法がある。

【0227】

これらのうち（２）の方法がより有効であり広く行われている。これらの表面処理はいずれも、本来は疎水性であった支持体表面に、多少とも極性基を形成させること、表面の接着に対してマイナスの要因になる薄層を除去すること、表面の架橋密度を増加させ接着力を増加させるものと思われ、その結果として下塗層用溶液中に含有される成分の極性基との親和力が増加することや、接着表面の堅牢度が増加すること等により、下塗層と支持体表面との接着性が向上すると考えられる。

【0228】

上記プラスチックフィルム支持体上の感光層が設けられない側の表面には、本発明の導電性金属酸化物粒子を含有する非感光性層（本発明の帯電防止層）が設けられる。

本発明の非感光性層のバインダーとしては、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂が好ましく使用される。本発明の非感光性層は硬膜されているのが好ましく、硬膜剤としては、アジリジン系、トリアジン系、ビニルスルホン系、アルデヒド系、シアノアクリレート系、ペプチド系、エポキシ系、メラミン系などが用いられるが、導電性金属酸化物粒子を強固に固定する観点からは、メラミン系化合物が特に好ましい。

【0229】

導電性金属酸化物粒子の材料としては、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$  および  $V_2O_5$  及びこれらの複合

酸化物、そしてこれらの金属酸化物に更に異種原子を含む金属酸化物を挙げることができる。

## 【0230】

金属酸化物としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、および $\text{V}_2\text{O}_5$ が好ましく、さらに $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ が好ましく、 $\text{SnO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ が特に好ましい。異種原子を少量含む例としては、 $\text{ZnO}$ に対して $\text{Al}$ あるいは $\text{In}$ 、 $\text{TiO}_2$ に対して $\text{Nb}$ あるいは $\text{Ta}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対して $\text{Sn}$ 、及び $\text{SnO}_2$ に対して $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ あるいはハロゲン元素などの異種元素を0.01～30モル%（好ましくは0.1～10モル%）ドーブしたものを挙げることができる。異種元素の添加量が、0.01モル%未満の場合は酸化物または複合酸化物に十分な導電性を付与することができず、30モル%を超えると粒子の黒化度が増し、帯電防止層が黒ずむため感材用としては適さない。従って、導電性金属酸化物粒子の材料としては、金属酸化物または複合金属酸化物に対し異種元素を少量含むものが好ましい。また結晶構造中に酸素欠陥を含むものも好ましい。

## 【0231】

導電性金属酸化物粒子は、非感光性層全体に対し、体積比率が50%以下である必要があるが、好ましくは3～30%である。塗設量としては特開平10-62905号に記載の条件に従うことが好ましい。

体積比率が50%を越えると処理済カラー写真の表面に汚れが付着しやすく、また3%を下回ると帯電防止能が十分に機能しない。

## 【0232】

導電性金属酸化物粒子の粒子径は、光散乱をできるだけ小さくするために小さい程好ましいが、粒子と結合剤の屈折率の比をパラメーターとして決定されるべきものであり、ミー(Mie)の理論を用いて求めることができる。一般に、平均粒子径が0.001～0.5 $\mu\text{m}$ の範囲であり、0.003～0.2 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。ここでいう、平均粒子径とは、導電性金属酸化物粒子の一次粒子径だけでなく高次構造の粒子径も含んだ値である。

## 【0233】

上記金属酸化物の微粒子を帯電防止層形成用塗布液へ添加する際は、そのまま添加して分散しても良いが、水等の溶媒（必要に応じて分散剤、バインダーを含む）に分散させた分散液の形で添加することが好ましい。

【0234】

非感光性層は、導電性金属酸化物粒子を分散、支持する結合剤として前記バインダーと硬膜剤との硬化物を含んでいるのが好ましい。本発明では、良好な作業環境の維持、及び大気汚染防止の観点から、バインダーも硬膜剤も、水溶性のものを使用するか、あるいはエマルジョン等の水分散状態で使用することが好ましい。また、バインダーは、硬膜剤との架橋反応が可能なように、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有するのが好ましい。水酸基及びカルボキシル基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。バインダー中の水酸基又はカルボキシル基の含有量は、0.0001～1当量/kgが好ましく、特に0.001～1当量/kgが好ましい。

【0235】

以下に前記のバインダーとして好ましく用いられる樹脂について説明する。

アクリル樹脂としては、アクリル酸；アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類；アクリルアミド；アクリロニトリル；メタクリル酸；メタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類；メタクリルアミド及びメタクリロニトリルのいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体を挙げることができる。これらの中では、アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体が好ましい。例えば、炭素原子数1～6のアルキル基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体を挙げることができる。

【0236】

上記アクリル樹脂は、上記組成を主成分とし、硬膜剤との架橋反応が可能なように、例えば、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のい

れかの基を有するモノマーを一部使用して得られるポリマーであるのが好ましい。

【0237】

上記ビニル樹脂としては、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホリマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリオレフィン、エチレン／ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル／（メタ）アクリル酸エステル共重合体及びエチレン／酢酸ビニル系共重合体（好ましくはエチレン／酢酸ビニル／（メタ）アクリル酸エステル共重合体）を挙げることができる。これらの中で、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホリマール、ポリオレフィン、エチレン／ブタジエン共重合体及びエチレン／酢酸ビニル系共重合体（好ましくはエチレン／酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体）が好ましい。

【0238】

上記ビニル樹脂は、硬膜剤との架橋反応が可能のように、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホリマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル及びポリ酢酸ビニルでは、例えば、ビニルアルコール単位をポリマー中に残すことにより水酸基を有するポリマーとし、他のポリマーについては、例えば、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有するモノマーを一部使用することにより得られるポリマーとする。

【0239】

上記ポリウレタン樹脂としては、ポリヒドロキシ化合物（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン）、ポリヒドロキシ化合物と多塩基酸との反応により得られる脂肪族ポリエステル系ポリオール、ポリエーテルポリオール（例、ポリ（オキシプロピレンエーテル）ポリオール、ポリ（オキシエチレンープロピレンエーテル）ポリオール）、ポリカーボネート系ポリオール、及びポリエチレンテレフタレートポリオールのいずれか一種、あるいはこれらの混合物とポリイソシアネートから誘導されるポリウレタン

を挙げることができる。

【0240】

上記ポリウレタン樹脂では、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとの反応後、未反応として残った水酸基を硬膜剤との架橋反応が可能な官能基として利用することができる。

【0241】

上記ポリエステル樹脂としては、一般にポリヒドロキシ化合物（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン）と多塩基酸との反応により得られるポリマーが使用される。

上記ポリエステル樹脂では、例えば、ポリオールと多塩基酸との反応終了後、未反応として残った水酸基、カルボキシル基を硬膜剤との架橋反応が可能な官能基として利用することができる。勿論、水酸基等の官能基を有する第三成分を添加しても良い。

【0242】

上記ポリマーの中で、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂が好ましく、特にアクリル樹脂が好ましい。

【0243】

硬膜剤として好ましく用いられるメラミン化合物としては、メラミン分子内に二個以上（好ましくは三個以上）のメチロール基および／またはアルコキシメチル基を含有する化合物およびそれらの縮重合体であるメラミン樹脂あるいはメラミン・ユリア樹脂などをあげることができる。

メラミンとホルマリンの初期縮合物の例としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンなどがあり、その具体的な市販品としては、例えばスミテックス・レジン (Sumitex Resin) M-3、同MW、同MK及び同MC（住友化学（株）製）などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0244】

上記縮重合体の例としては、ヘキサメチロールメラミン樹脂、トリメチロール

メラミン樹脂、トリメチロールトリメトキシメチルメラミン樹脂等をあげることができる。市販品としては、MA-1 及び MA-204（住友ベークライト（株）製）、ベッカミン（BECKAMINE）MA-S、ベッカミン APM 及びベッカミン J-101（大日本インキ化学工業（株）製）、ユーロイド 344（三井東圧化学（株）製）、大鹿レジン M31 及び大鹿レジン PWP-8（大鹿振興（株）製）等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0245】

メラミン化合物としては、分子量を 1 分子内の官能基数で割った値で示される官能基当量が 50 以上 300 以下であることが好ましい。ここで官能とはメチロール基および／またはアルコキシメチル基を示す。この値が 300 を超えると硬化密度が小さく高い強度が得られず、メラミン化合物の量を増やすと塗布性が低下する。硬化密度が小さいとスリ傷が発生しやすくなる。また硬化する程度が低いと導電性金属酸化物を保持する力も低下する。官能基当量が 50 未満では硬化密度は高くなるが透明性が損なわれ、減量しても良化しない。

【0246】

水性メラミン化合物の添加量は、上記ポリマーに対して 0.1～100 重量%、好ましくは 10～90 重量%である。

【0247】

帯電防止層には必要に応じて、マット剤、界面活性剤、滑り剤などを併用して使用することができる。

マット剤としては、0.001  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$  の粒径をもつ酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの酸化物や、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の重合体あるいは共重合体等があげられる。

【0248】

界面活性剤としては公知のアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等があげられる。

滑り剤としては、炭素数 8～22 の高級アルコールのリン酸エステルもしくはそのアミノ塩；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸およびそのエステル類；及びシリコン系化合物等を挙げることができる。

## 【0249】

帯電防止層の層厚は、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに $0.01 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では塗布剤を均一に塗布しにくいため製品に塗布むらが生じやすく、 $1 \mu\text{m}$ を超える場合は、帯電防止性能や耐傷性が劣る場合がある。

帯電防止層の上には、表面層を設けるのが好ましい。表面層は、主として滑り性及び耐傷性を向上させるため、及び帯電防止層の導電性金属酸化物粒子の脱離防止の機能を補助するために設けられる。

## 【0250】

表面層の材料としては、①エチレン、プロピレン、1-ブテン及び4-メチル-1-ペンテン等の1-オレフィン系不飽和炭化水素の単独または共重合体からなるワックス、樹脂及びゴム状物（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体及びプロピレン/1-ブテン共重合体）、②上記1-オレフィンの二種以上と共役または非共役ジエンとのゴム状共重合体（例えば、エチレン/プロピレン/エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン/プロピレン/1,5-ヘキサジエン共重合体及びイソブテン/イソプレン共重合体）、③1-オレフィンと共役または非共役ジエンとの共重合体、（例えば、エチレン/ブタジエン共重合体及びエチレン/エチリデンノルボルネン共重合体）、④1-オレフィン、特にエチレンと酢酸ビニルとの共重合体およびその完全もしくは部分ケン化物、⑤1-オレフィンの単独または共重合体に上記共役もしくは非共役ジエンまたは酢酸ビニル等をグラフトさせたグラフト重合体およびその完全もしくは部分ケン化物、などを挙げることができるが、これに限定されるものではない。上記化合物は、特公平5-41656号公報に記載されている。

## 【0251】

上記のポリオレフィンであって、カルボキシル基及び／又はカルボン酸塩基を有するものが好ましい。通常水溶液あるいは水分散液として使用する。

## 【0252】

上記表面層には、メチル基置換度2.5以下の水溶性メチルセルロースを添加



しても良く、その添加量は表面層を形成する全結合剤に対して0.1重量%~40重量%が好ましい。上記水溶性メチルセルロースについては、特開平1-210947号公報に記載されている。

【0253】

上記表面層は、本発明の帯電防止層上に一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアークナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法などにより上記バインダー等を含む塗布液（水分散液又は水溶液）を塗布することにより形成することができる。

【0254】

上記表面層の層厚は、0.01~1 $\mu$ mの範囲が好ましく、さらに0.01 $\mu$ m~0.2 $\mu$ mの範囲が好ましい。0.01 $\mu$ m未満では塗布剤を均一に塗布しにくいため製品に塗布むらが生じやすく、1 $\mu$ mを超える場合は、帯電防止性能や耐傷性が劣る場合がある。

【0255】

本発明の感光材料の被膜pHは、4.6~6.4であり、好ましくは5.5~6.5の範囲である。経時の長い試料において、被膜pHが6.5を超える場合、セーフライト照射によるシアン画像、マゼンタ画像の増感が大きく、逆に被膜pHが4.5を下回る場合、感光材料を露光してから現像するまでの時間変化に対して、イエロー画像濃度が大きく変化する。いずれの場合も実用上問題である。

【0256】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の被膜pHとは、塗布液を支持体上に塗布することによって得られた全写真層のpHであり、塗布液のpHとは必ずしも一致しない。その被膜pHは特開昭61-245153号に記載されているような以下の方法で測定できる。即ち、

(1) ハロゲン化銀乳剤が塗布された側の感材表面に純水を0.05cc滴下する。次に、

(2) 3分間放置後、表面pH測定電極（東亜電波製GS-165F）にて被膜

pHを測定する。被膜pHの調整は、必要に応じて酸（例えば硫酸、クエン酸）またはアルカリ（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を用いて行うことができる。

【0257】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、もちろん本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例で使用した化合物については後記した。

実施例 1

（支持体の準備）

次の2種類の支持体を準備した。支持体の厚さはいずれも120 $\mu$ で乳剤塗設面側には下塗りが施されてある。

支持体（イ）：

乳剤塗設面の反対側にカーボン微粒子を含有したレジン層を透過濃度1.0になるように塗設したポリエチレンテレフタレートフィルム支持体

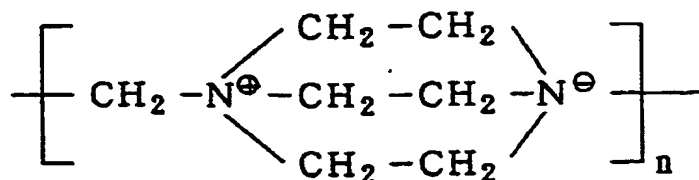
支持体（ロ）：

乳剤塗設面の反対側に下記の導電性ポリマー（0.05g/m<sup>2</sup>）と酸化スズ微粒子（0.20g/m<sup>2</sup>）を含有するアクリル樹脂層を塗設したポリエチレンテレフタレートフィルム支持体

【0258】

【化57】

導電性ポリマー1



【0259】

（染料固体微粒子分散物の調製）

例示化合物 (IV-1) のメタノールウェットケーキを化合物の正味量が 240 g になるように秤量し、分散助剤として例示化合物 (V-12) を 48 g 秤量し、水を加えて 4000 g とした。”流通式サンドグラインダーミル (UVM-2)” (アイメックス K. K 製) にジルコニアビーズ (0.5 mm 径) を 1.7 リットル充填し、吐出量 0.5 リットル/min、周速 10 m/s で 2 時間粉碎した。その後、分散物を化合物濃度が 3 重量% となるように希釈し、例示化合物 (VI-2) を染料に対し重量比で 3 % 添加した (分散物 A と称する)。この分散物の平均粒子サイズは 0.45  $\mu$ m であった。

上記と同様に、染料の固体微粒子分散物調製時に表 1-1 に示すように染料、分散助剤の種類の変更、分散物調製後の加熱処理の有無を変更した分散物を調製した。なお、加熱処理を行う場合、(VI-2) は加熱処理後に添加した。

【0260】

【表 13】

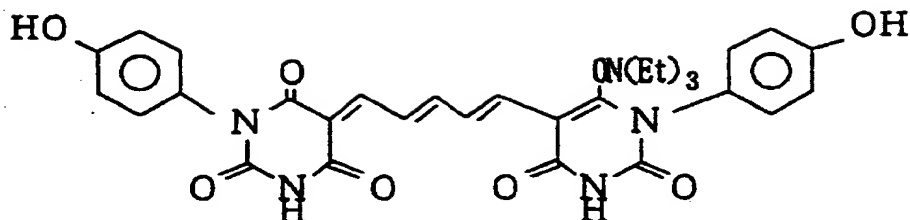
表 1-1 : 実施例で用いた固体微粒子分散物

分散物	染料種	分散助剤	加熱処理 (温度/時間)
A	IV-1	V-12	行わない
B	比較	V-12	行わない
C	比較	V-12	60°C-5 d
D	IV-1	V-12	90°C-10 h
E	IV-1	V-12	60°C-5 d
F	I-1	V-12	90°C-10 h
G	III-4	V-12	90°C-10 h

【0261】

【化 58】

比較染料



【0262】

(試料 101 の調製)

支持体 (イ) 上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料 101 を作製した。各写真構成層の塗布液は、以下のようにして調製した。

(第 3 層塗布液調製)

シアンカブラー (Exc) 116 g、添加物 (Cpd-7) 8.8 g、添加物 (Cpd-8) 9 g、添加物 (Cpd-10) 4.8 g、添加物 (Cpd-13) 10 g を溶媒 (Solv-1) 79 g、溶媒 (Solv-2) 44 g、溶媒 (Solv-3) 9 g、溶媒 (Solv-4) 4 g、及び酢酸エチル 150 ml に溶解し、この溶液を 10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 80 ml を含む 10% ゼラチン水溶液 1000 g に乳化分散させて乳化分散物 C を調製した。

【0263】

一方、塩臭化銀乳剤 R (立方体、平均粒子サイズ  $0.17 \mu\text{m}$  の大サイズ乳剤 R1 と  $0.135 \mu\text{m}$  の小サイズ乳剤 R2 との 2 : 8 混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ 13 と 14。ハロゲン組成は共に Br/Cl = 25/75) を調製した。この乳剤には下記に示す赤感性増感色素 D が、銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤 R1 に対しては  $4.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤 R2 に対しては  $5.0 \times 10^{-5}$  モル、赤感性増感色素 E が R1 に対しては  $2.0 \times 10^{-5}$  モル、R2 に対しては  $2.5 \times 10^{-5}$  モル、赤感性増感色素 F が R1 に対しては  $1.0 \times 10^{-5}$  モル、R2 に対しては  $1.2 \times 10^{-5}$  モル、赤感性色素 G が R1 に対しては  $1.0 \times 10^{-6}$  モル、R2 に対しては  $1.2 \times 10^{-6}$  モル添加

されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して最適に行われた。

前記乳化分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Rとを混合溶解し、後記組成となるように第3層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀換算塗布量を示す。

【0264】

第1層～第6層用の塗布液も第3層塗布液と同様な方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

【0265】

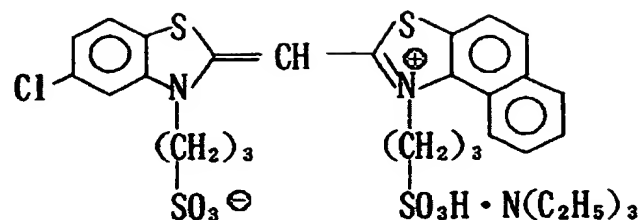
各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

青感性乳剤層

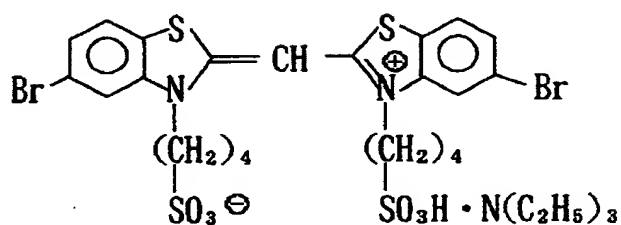
【0266】

【化 59】

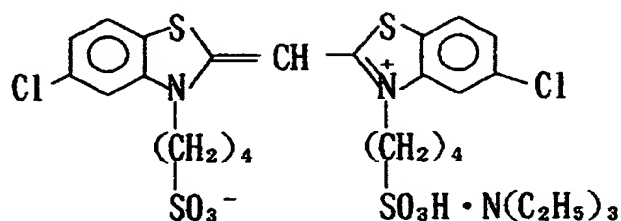
(増感色素A)



(増感色素B)



(増感色素C)



【0267】

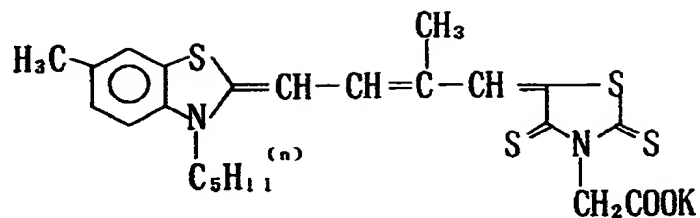
(増感色素Aをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤B1に対しては $3.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤B2に対しては $4.0 \times 10^{-4}$ モル、また、増感色素Bを大サイズ乳剤に対しては $3.1 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $9.8 \times 10^{-5}$ モル、増感色素Cを大サイズ乳剤に対しては $1.5 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $2.5 \times 10^{-4}$ モル使用した。)

赤感光性乳剤層

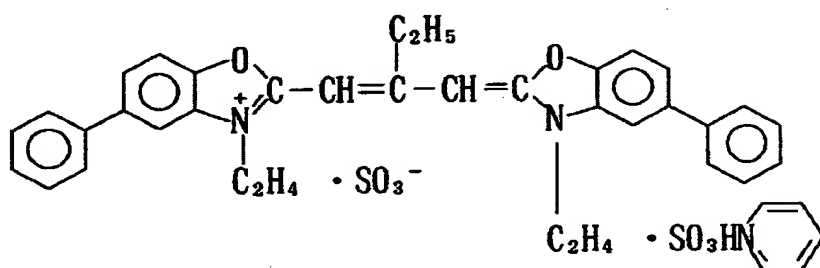
【0268】

【化 60】

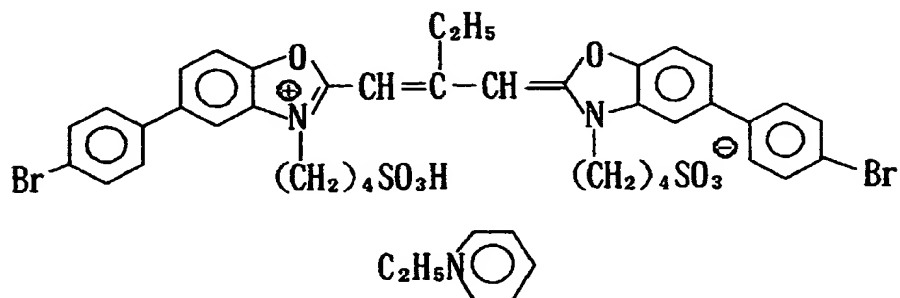
(増感色素D)



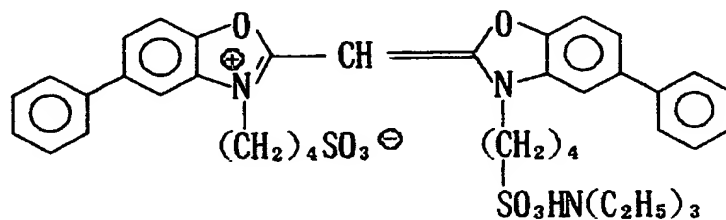
(増感色素E)



(増感色素F)



(増感色素G)



【0269】

(増感色素Dをハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤 R 1 に対しては 4. 0 × 10<sup>-5</sup> モル、小サイズ乳剤 R 2 に対しては 5. 0 × 10<sup>-5</sup> モル、増感色素 E を

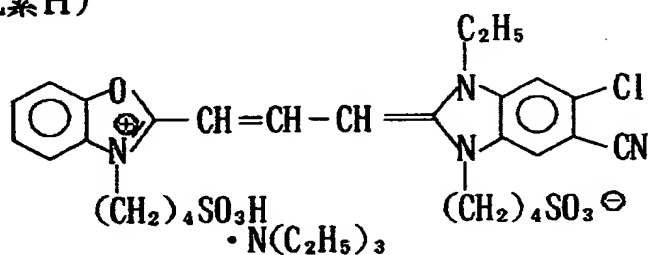
大サイズ乳剤に対しては  $2.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $2.5 \times 10^{-5}$  モル、増感色素 F を大サイズ乳剤に対しては  $1.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $1.2 \times 10^{-5}$  モル、増感色素 G を大サイズ乳剤に対しては  $1.0 \times 10^{-6}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $1.2 \times 10^{-6}$  モル使用した。）

緑感光性乳剤

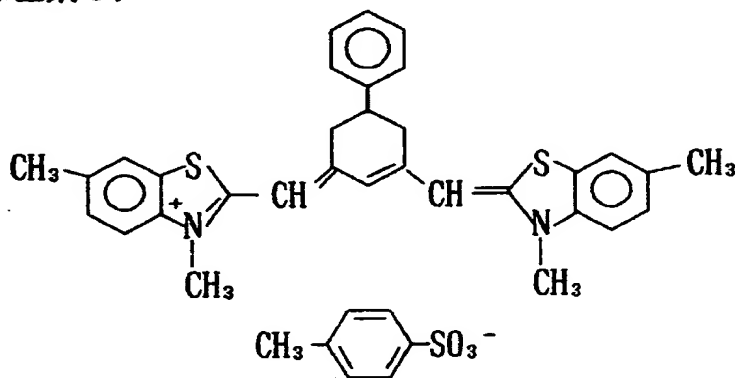
【0270】

【化61】

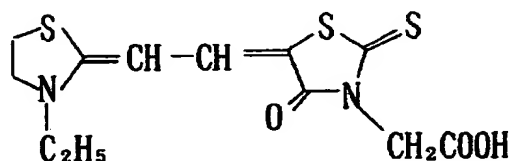
(増感色素 H)



(増感色素 I)



(増感色素 J)



【0271】

(増感色素 H をハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤 G 1 に対しては 2.0

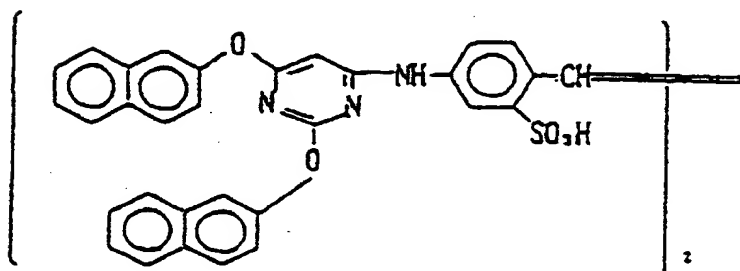


$\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤G2に対しては $4.0 \times 10^{-4}$ モル、増感色素Iを大サイズ乳剤に対しては $1.5 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $2.7 \times 10^{-4}$ モル、増感色素Jを大サイズ乳剤に対しては $1.0 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $1.8 \times 10^{-5}$ モル使用した。)

さらに、以下の化合物を赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり $9.0 \times 10^{-4}$ モル添加した。

【0272】

【化62】



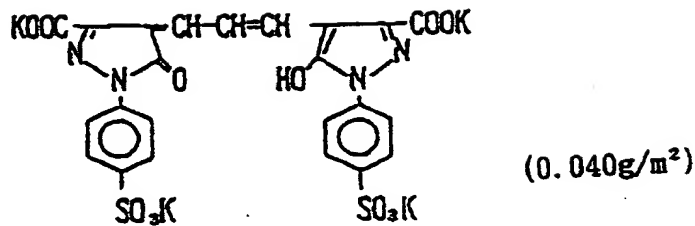
【0273】

また、イラジエーション防止のために、乳剤層に以下の染料（カッコ内は塗布量を示す）を添加した。

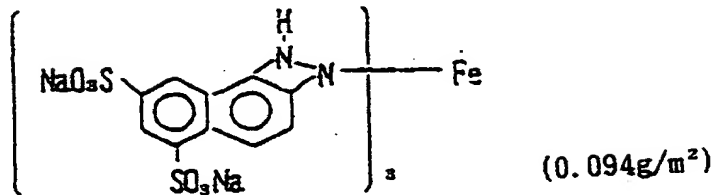
【0274】

【化 63】

(F-1)



(F-2)



【0275】

(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

【0276】

支持体

ポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体イ)

【0277】

第1層 (青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 (立方体、平均ハロゲン化銀組成 Br/Cl = 0.7モル% : 99.3モル%、平均粒子サイズ 0.6 μm の金硫黄増感乳剤 B1 と乳剤 B2 (平均粒子サイズが、0.4 μm である他は乳剤 B1 と同じ) の 1 : 3 混合物 (銀モル比) 。)

0.49

ゼラチン

2.10

イエローカプラー (Ex Y)

1.18

(C p d-1)	0. 0005
(C p d-2)	0. 03
(C p d-3)	0. 02
(C p d-4)	0. 006
(C p d-5)	0. 019
(C p d-6)	0. 002
溶媒 (S o l v-1)	0. 27

【0278】

第2層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 31
(C p d-9)	0. 02
(C p d-3)	0. 04
溶媒 (S o l v-1)	0. 05
溶媒 (S o l v-4)	0. 04
溶媒 (S o l v-5)	0. 01
溶媒 (S o l v-6)	0. 002

【0279】

第3層 (赤感性乳剤層)

前記塩臭化銀乳剤 R	0. 46
ゼラチン	2. 74
シアンカプラー (E x C)	0. 78
(C p d-7)	0. 06
(C p d-8)	0. 06
(C p d-10)	0. 03
(C p d-13)	0. 06
溶媒 (S o l v-1)	0. 53
溶媒 (S o l v-2)	0. 29
溶媒 (S o l v-3)	0. 06
溶媒 (S o l v-4)	0. 02

【0280】

第4層（混色防止層）

ゼラチン	0.31
(Cpd-9)	0.02
(Cpd-3)	0.03
溶媒 (Sol v-1)	0.05
溶媒 (Sol v-4)	0.04
溶媒 (Sol v-5)	0.01
溶媒 (Sol v-6)	0.002

【0281】

第5層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤（立方体、平均ハロゲン組成  $Br/Cl = 25\text{モル}\% : 75\text{モル}\%$ 、平均粒子サイズ  $0.18\mu m$  の金硫黄増感乳剤 G1 と乳剤 G2（平均粒子サイズが  $0.10\mu m$  である他は乳剤 R1 と同じ）の 1 : 3 混合物（銀モル比）。

)	0.55
ゼラチン	1.28
マゼンタカプラー (ExM)	0.68
(Cpd-9)	0.014
(Cpd-5)	0.001
溶媒 (Sol v-1)	0.12

【0282】

第6層（保護層）

ゼラチン	0.96
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体	
(変性度 17%)	0.02
(Cpd-12)	0.04

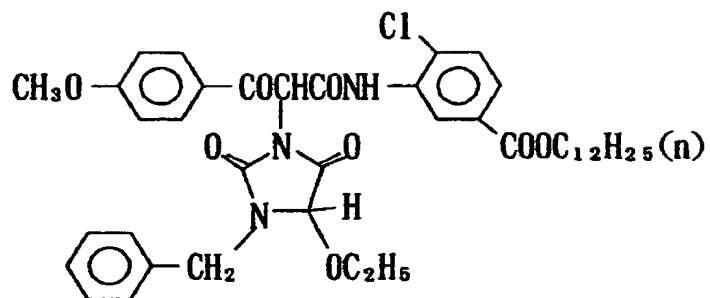
ここで使用した化合物を以下に示す。

【0283】

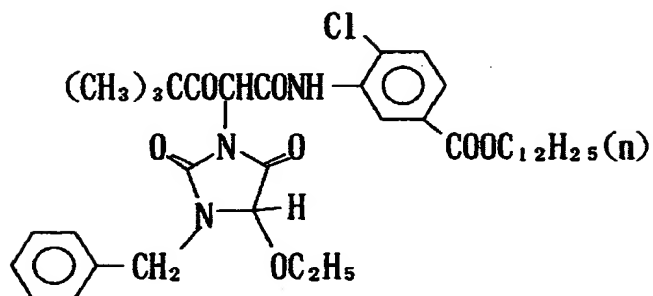
【化 64】

Ex Y

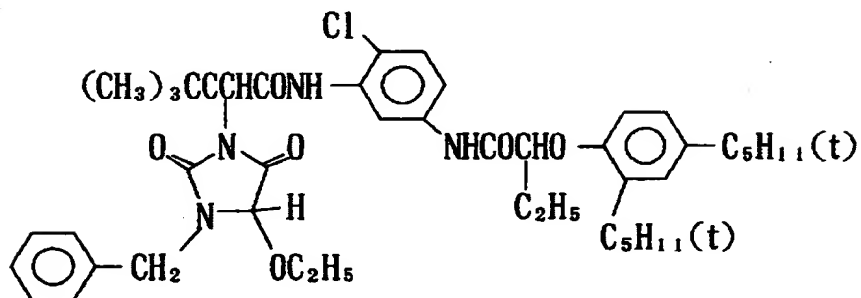
(1)



(2)



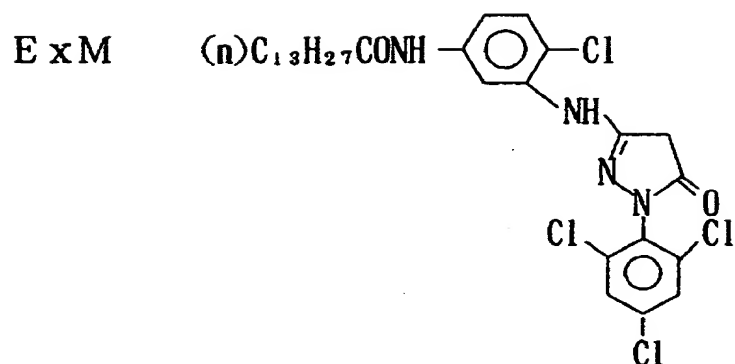
(3)



(1), (2), (3) の 80 : 10 : 10 の混合物 (モル比)

【0284】

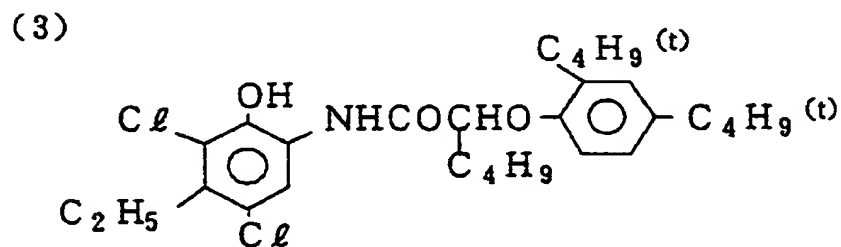
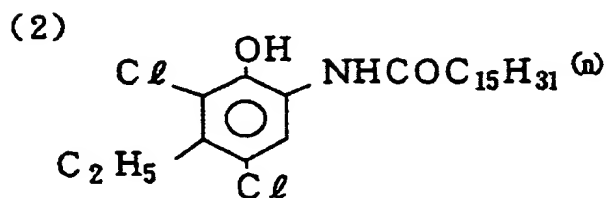
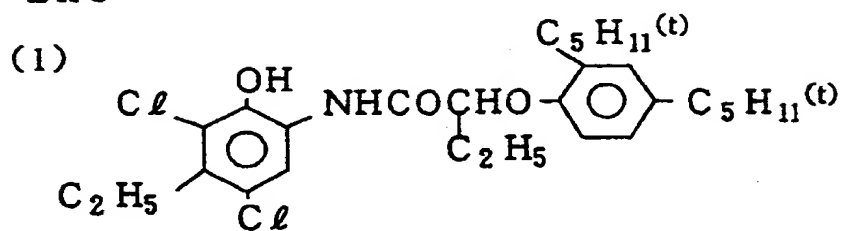
【化 65】



【0285】

【化 66】

ExC

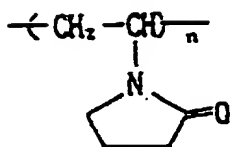


-(1), (2), (3) の 75 : 5 : 20 (モル比) の混合物

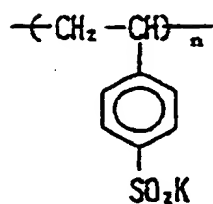
【0286】

【化 67】

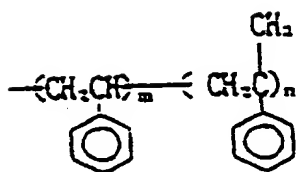
(Cpd-1)



(Cpd-2)

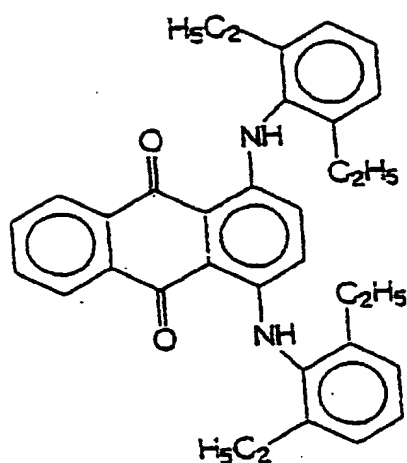


(Cpd-3)



数平均分子量 500  
m/n = 10/90

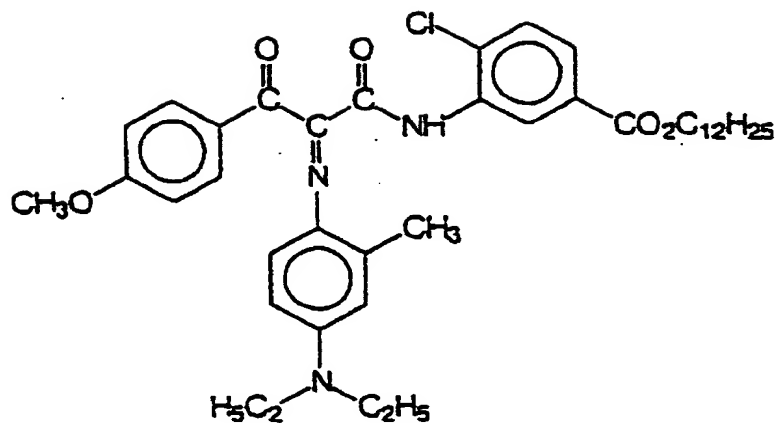
(Cpd-4)



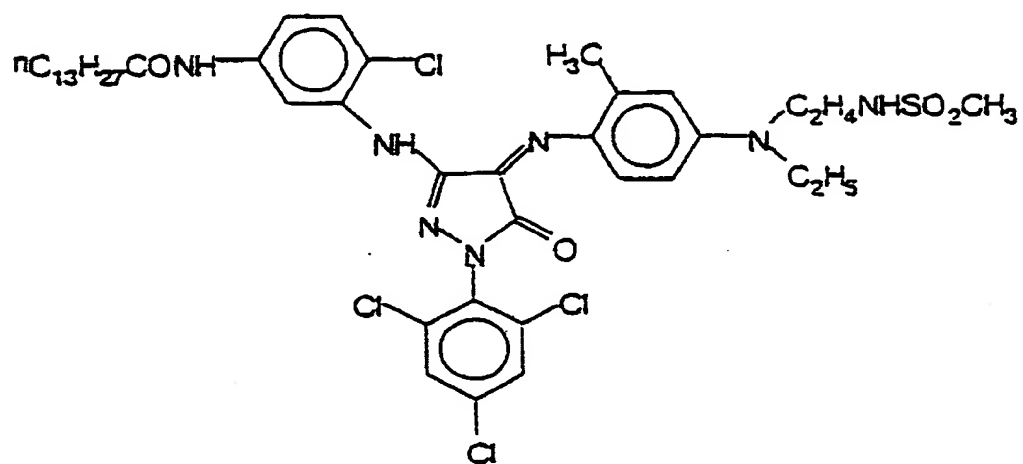
【0287】

【化 68】

(Cpd-5).



(Cpd-6)

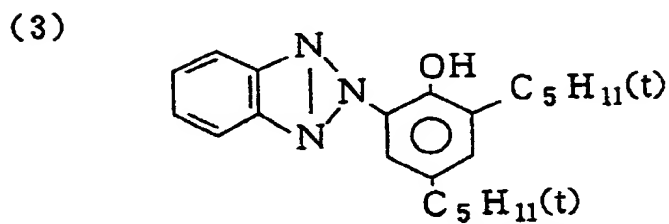
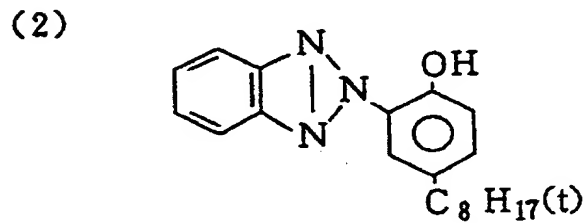
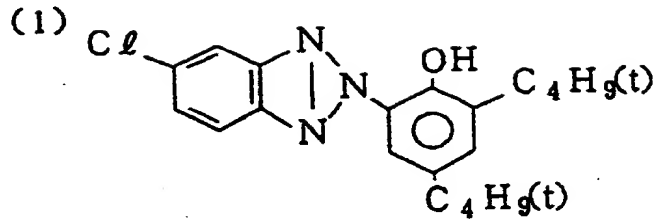


【0288】



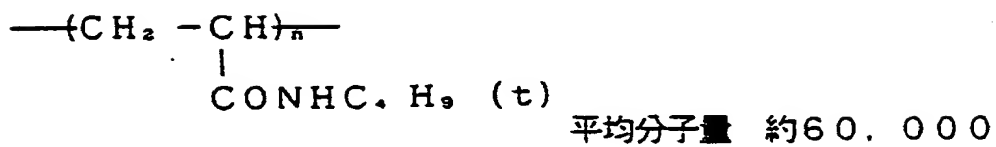
【化 69】

(Cpd-7)

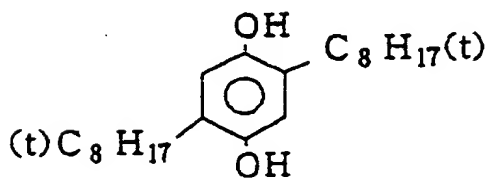


(1)、(2)、(3) の 2 : 1 : 7 の混合物 (重量比)

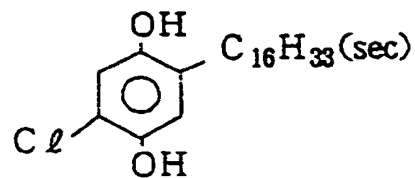
(Cpd-8)



(Cpd-9)



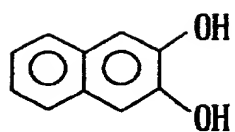
(Cpd-10)



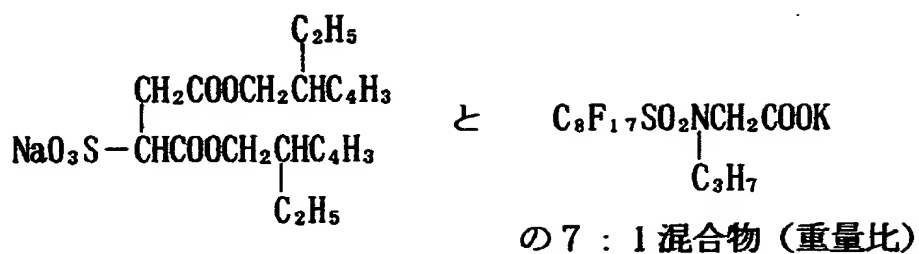
【0289】

【化 70】

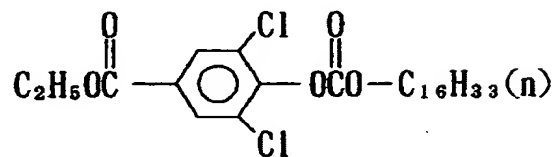
(C p d-11)



(C p d-12)



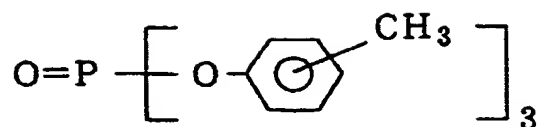
(C p d-13)



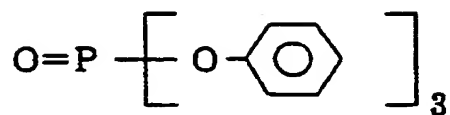
【0290】

【化 71】

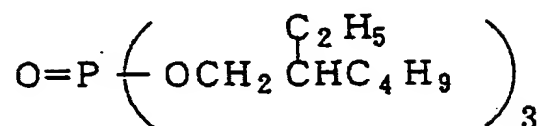
(Sol v-1)



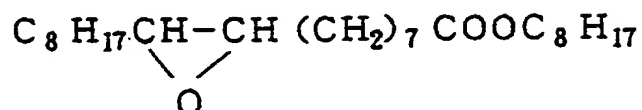
(Sol v-2)



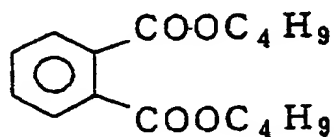
(Sol v-3)



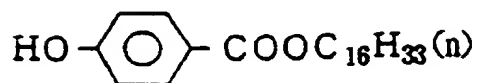
(Sol v-4)



(Sol v-5)



(Sol v-6)



【0291】

(試料 102~120 の作製)

試料 101 に対し、支持体、支持体と第 1 層の間の層の有無とその組成、第 3

層で使用したシアンカプラー E x C の一部を本発明のシアンカプラーに置き換えた試料 102 ~ 120 を作製した。第一層と支持体の間に設けた、ゼラチン層または先に調製した染料固体微粒子分散物を含むゼラチン層は、いずれもゼラチン塗設量を  $0.93 \text{ g/m}^2$  とした。また、シアン色像の発色濃度を一定とする為に第 3 層の塗布液の塗布量を調整した。

各試料における、本発明のシアンカプラー使用量、支持体、支持体-第 1 層間のゼラチン層及び染料固体微粒子分散物使用の有無と使用量の関係は後記する表 1-2 にこの実施例における試験結果と共に記載する。

# 【0292】

## (処理液の準備)

映画用カラーポジフィルムの標準的な処理方法として、イーストマンコダック社から公表されている ECP-2 プロセスに対し、サウンド現像工程を除いた処理プロセスを準備した。作製した全試料について、塗布銀量の約 30% が現像されるような画像を露光した。露光の終了した試料は上記処理プロセスにて発色現像浴の補充液量がタンク容量の 2 倍となるまで連続処理 (ランニングテスト) を実施し、ランニング平衡にある現像処理状態を作製した。

# 【0293】

## ECP-2 プロセス

### <工程>

工程名	処理温度 (℃)	処理時間 (秒)	補充量 (ml 35mm 100ft 当たり)
1. プレバス	$27 \pm 1$	10 ~ 20	400
2. 水洗	$27 \pm 1$	ジェット水洗	—
3. 現像	$36.7 \pm 0.1$	180	690
4. 停止	$27 \pm 1$	40	770
5. 水洗	$27 \pm 3$	40	1200
6. 第一定着	$27 \pm 1$	40	200
7. 水洗	$27 \pm 3$	40	1200
8. 漂白促進	$27 \pm 1$	20	200

9. 漂白	27±1	40	200
10. 水洗	27±3	40	1200
11. 乾燥			
12. サウンド現像	室温	10~20	—— (塗り付け)
13. 水洗	27±3	1~2	—— (スプレー)
14. 第二定着	27±1	40	200
15. 水洗	27±3	60	1200
16. リンス	27±3	10	400
17. 乾燥			

【0294】

<処理液処方>

1リットル当たりの組成を示す。

工程名	薬品名	タンク液	補充液
プレバス	ボラックス	20 g	20 g
	硫酸ナトリウム	100 g	100 g
	水酸化ナトリウム	1.0 g	1.5 g
現像	コダック		
	アンチカルシウムNo. 4	1.0 ml	1.4 ml
	亜硫酸ナトリウム	4.35 g	4.50 g
	D-3	2.95 g	6.00 g
	炭酸ナトリウム	17.1 g	18.0 g
	臭化ナトリウム	1.72 g	1.60 g
	水酸化ナトリウム	——	0.6 g
	硫酸(7N)	0.62 ml	——
停止	硫酸(7N)	50 ml	50 ml
定着	(第一		
	チオ硫酸アンモニウム(58%)	100 ml	170 ml
	第二共通)		
	亜硫酸ナトリウム	2.5 g	16.0 g
	亜硫酸水素ナトリウム	10.3 g	5.8 g

	よう化カリウム	0.5 g	0.7 g
漂白促進	メタ亜硫酸水素ナトリウム	3.3 g	5.6 g
	酢酸	5.0 ml	7.0 ml
	PBA-1	3.3 g	4.9 g
	(Kodak Persulfate Bleach Accelerator)		
	EDTA-4Na	0.5 g	0.7 g
漂白	ゼラチン	0.35 g	0.50 g
	過硫酸ナトリウム	33 g	52 g
	塩化ナトリウム	15 g	20 g
	リン酸二水素ナトリウム	7.0 g	10.0 g
	リン酸 (85%)	2.5 ml	2.5 ml
サウンド現像	Natrosal 250HR	2.0 g	
	水酸化ナトリウム	80 g	
	ヘキシルグリコール	2.0 ml	
	亜硫酸ナトリウム	60 g	
	ヒドロキノン	60 g	
	エチレンジアミン (98%)	13 ml	
リンス	Kodak Stabilizer Additive		
		0.14 ml	0.17 ml
	Dearcide 702	0.7 ml	0.7 ml

【0295】

(色相の評価)

各試料を感光計 (富士写真フィルム製 FWH 型、光源の色温度 3200 K) を用い、赤色フィルターと光学濃度が 5 mm あたり 0.2 変化する光学楔を介して露光を行なった後、前記ランニングテスト終了後の処理液にて現像処理を行ない、シアン発色試料を得た。上記試料を X-rite 310 濃測機にて発色濃度を測定し、R 濃度が 1.0 を与える部分の Y 濃度を色相の評価値とした。値が小さいほど、シアン色像の副吸収が少なく、彩度の高い色を与えると評価できる。

【0296】

(赤スポット故障の評価)

上記各試料  $0.005\text{m}^2$  を白灯下におき、前記処理液にて処理を行い、全発色させた試料を得た。この試料の乳剤面側の表面を針先の直径が  $0.01\mu$  のダイヤ針に  $25\text{g}$  の荷重をかけて引っかき、試料表面に  $5\text{mm}$  間隔で格子状に傷を入れた。この試料に映写機用潤滑油を塗り付け、 $90^\circ\text{C}-80\%\text{RH}$  の環境下で3日間放置した。室温環境に戻した試料の表面にガーゼを当て、そのまま1日放置した。その後、ガーゼに付着した色素を  $20\text{ml}$  の酢酸エチルで抽出し、抽出液の可視スペクトルでの吸光度測定により、赤スポット故障に対する耐性を評価した。結果は、試料101に対する相対値で表す。値が小さいほど、感材外へ溶出する色素の量が少なく、耐性が高いと評価できる。

各試料の内容及び上記試験の結果を下表に示す。

【0297】

【表14】

表1-2: 試料102~120の内容と試験結果

試料番号	支持体	支持体の層の有無	支持体と第1層の間の層の有無	第1層の塗布量(%)	第2層の塗布量(%)	第3層の塗布量(%)	シアンの色相	果赤スポット	備考
101	イ	無	無	-	-	0	0.24	1.00	比較例
102	イ	無	無	-	-	70	0.13	2.84	比較例
103	イ	有	無	-	-	0	0.24	0.97	比較例
104	イ	有	無	-	-	70	0.13	0.94	本発明
105	ロ	無	無	-	-	70	0.13	2.43	比較例
106	ロ	有	無	-	-	0	0.24	0.99	比較例
107	ロ	有	無	-	-	70	0.13	0.98	本発明
108	ロ	有	無	-	-	70	0.13	0.82	本発明
109	ロ	有	無	-	-	70	0.16	0.88	本発明
110	ロ	有	無	-	-	70	0.16	0.86	本発明
111	ロ	有	無	-	-	20	0.19	0.76	本発明
112	ロ	有	無	-	-	50	0.15	0.79	本発明
113	ロ	有	無	-	-	70	0.13	0.80	本発明
114	ロ	有	無	-	-	70	0.15	0.84	本発明
115	ロ	有	無	-	-	70	0.13	0.93	本発明
116	ロ	有	無	-	-	70	0.14	0.94	本発明
117	ロ	有	無	-	-	20	0.13	0.78	本発明
118	ロ	有	無	-	-	70	0.13	0.85	本発明
119	ロ	有	無	-	-	70	0.13	0.82	本発明
120	ロ	有	無	-	-	70	0.13	0.83	本発明

【0298】

評価の結果、本発明のシアンカラーを用いた試料は、シアン色像の副吸収が少なく彩度の高い色を与え、かつ、第3層の塗布量を減らせるので銀を始めとする素材の使用量を削減できる優れた試料である。ところが、支持体と第1層の間



の層が無い試料（試料 102 と 105）では、塗布量が少なくなっているにもかかわらず、色素の溶出量が多い。この結果からは、本発明のシアンカプラーから生成する色素の分子吸光係数が高いことを考慮しても試料 101 よりも多くの色素が溶出している事が分かる。これに対し、支持体と第 1 層の間に層を設けた試料では、溶出量が少なくなっており、赤スポット故障が改良されたことが分かる。以上から、本発明の試料のみが、色相と赤スポット故障改良の両立が可能であることが分かる。

【0299】

実施例 2

（試料 201 の準備）

実施例 1 と同様に以下の組成の試料 201 を準備した。試料 201 は、最近の市場の要請を考慮し、実施例 1 の試料より約 20% 高い発色濃度を与える試料である。

【0300】

（層構成）以下に、試料 201 の層構成を示す。数字は塗布量（ $g/m^2$ ）を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンテレフタレートフィルム

（実施例 1 の支持体（ロ））

【0301】

第 1 層（ゼラチン層）

ゼラチン	0.93
------	------

【0302】

第 2 層（青感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤（前記塩臭化銀乳剤 B1 と B2 の 1 : 3 混合物（銀モル比））

0.59

ゼラチン	3.15
------	------

イエローカプラー（Ex Y）	1.42
----------------	------

（Cpd-1）	0.0006
---------	--------

(C p d-2)	0. 04
(C p d-3)	0. 02
(C p d-4)	0. 007
(C p d-5)	0. 023
(C p d-6)	0. 002
溶媒 (S o l v-1)	0. 33

【0303】

第3層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 37
(C p d-9)	0. 02
(C p d-3)	0. 04
溶媒 (S o l v-1)	0. 05
溶媒 (S o l v-4)	0. 04
溶媒 (S o l v-5)	0. 01
溶媒 (S o l v-6)	0. 002

【0304】

第4層 (赤感性乳剤層)

前記塩臭化銀乳剤 R	0. 56
ゼラチン	3. 34
シアンカプラー (E x C)	0. 95
(C p d-7)	0. 07
(C p d-8)	0. 07
(C p d-10)	0. 04
(C p d-13)	0. 07
溶媒 (S o l v-1)	0. 65
溶媒 (S o l v-2)	0. 35
溶媒 (S o l v-3)	0. 07
溶媒 (S o l v-4)	0. 02

【0305】

第5層（混色防止層）

ゼラチン	0.37
(Cpd-9)	0.02
(Cpd-3)	0.03
溶媒 (Sol v-1)	0.05
溶媒 (Sol v-4)	0.04
溶媒 (Sol v-5)	0.01
溶媒 (Sol v-6)	0.002

【0306】

第6層（緑感性乳剤層）

前記塩臭化銀乳剤G1とG2の1:3混合物（銀モル比）

	0.63
ゼラチン	1.48
マゼンタカプラー (ExM)	0.78
(Cpd-9)	0.016
(Cpd-5)	0.001
溶媒 (Sol v-1)	0.14

【0307】

第7層（保護層）

ゼラチン	0.96
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体	
(変性度17%)	0.02
(Cpd-12)	0.04

ここで使用した各化合物の構造は実施例1と同一である。

（試料202～211の準備）

試料201に対し、実施例1と同様に、第1層の組成と第4層で使用したシアンカプラーExCの一部を本発明のシアンカプラーに置き換えた試料202～211を作製した。第1層に染料固体微粒子分散物を使用する場合、その使用量は $0.16\text{ g/m}^2$ とした。また、シアン色像の発色濃度を一定とする為に第4層の

塗布液の塗布量を調整した。

各試料における、本発明のシアンカプラー使用量、第1層の染料固体微粒子分散物使用の有無と使用量の関係は表2-1にこの実施例における試験結果と共に記載する。

#### 【0308】

##### （鮮鋭度の評価）

鮮鋭度の評価は視覚上影響の大きいマゼンタ色像に対して行った。各試料に対して、緑色フィルター及び鮮鋭度測定用光学ウェッジを通して露光を与え、前記ランニングテスト終了後の処理液から、最初のプレバス工程とそれに続く水洗工程を除いた処理工程にて現像処理を行った。処理が終了した試料はCTF測定の測定を行ない、CTF0.8を与える空間周波数（本/mm）をもって鮮鋭度を評価した。値が大きいほど鮮鋭度が高いことを示す。

なお、この処理工程による処理では、試料101の様な支持体（イ）を用いた試料はカーボンレジンバックの除去が不完全かつ、発色現像浴をカーボンの微粒子で汚染するため、処理が不可能である。このような支持体を用いた試料は、簡易処理適性の観点で好ましくない。

#### 【0309】

##### （白地濃度の評価）

試料201～211の未露光試料を前記（鮮鋭度の評価）と同じ処理工程にて処理し、処理後試料の濃度をX-rite310濃測機にて測定した。Y濃度測定値の試料201に対する差分により、白地濃度を評価した。値が小さいほど白地濃度が低い事を示す。

各試料の内容及び結果を以下の表に示す。

#### 【0310】

【表 1 5】

表 2 - 1 : 試料 201 ~ 211 の内容と試験結果

試料番号	第 1 層の染料 固体微粒の種類	本発明のシアカンブルー 使用量 (%)	第 4 層塗布 量 (%)	染料塗設置量 (g/m <sup>2</sup> )		鮮鋭度	白地濃度	備考
				F - 1	F - 2			
201	無	無	100	0.040	0.093	18	-	比較例
202	D	無	100	0.040	0.093	22	0.04	比較例
203	D	無	100	0.048	0.115	34	0.09	比較例
204	無	(1)	69	0.080	0.188	29	0.01	本発明
205	D	(1)	69	0.030	0.088	39	-0.04	本発明
206	D	(1)	87	0.030	0.091	35	0.00	本発明
207	D	(1)	74	0.030	0.089	37	0.00	本発明
208	D	(25)	73	0.030	0.088	36	-0.02	本発明
209	A	(1)	69	0.030	0.088	32	-0.02	本発明
210	C	(1)	69	0.040	0.090	28	0.00	本発明
211	E	(1)	69	0.030	0.088	38	-0.03	本発明

【0 3 1 1】

評価の結果、従来のシアンカプラーを用いた試料では十分な鮮鋭度を得る為には白色度を犠牲にする必要があったが（試料 201～203）、本発明のカプラーを用いれば、両立が可能である。この時、染料固体微粒子分散物を用いると鮮鋭度と白色度をより高い次元で両立できることが分かる。

【0312】

【発明の効果】

本発明の映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料は色の彩度が高く、耐久性に優れ、かつ鮮鋭度と白地濃度の両立が図れる。

【書類名】 要約書

【要約】

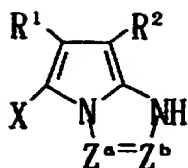
【課題】画質の良い、すなわち、色の彩度が高く、耐久性に優れ、かつ鮮鋭度と白地濃度の両立が図れる映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】映画用ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、シアン発色ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、一般式〔C-1〕で表される化合物より選ばれるシアン色素形成カプラーの少なくとも一種を含有し、感光性のない非発色性の親水性コロイド層の少なくとも一層が支持体と支持体に最も近い位置にある感光性ハロゲン化銀乳剤層の間に位置する。

式中、 $Z^a$ 、 $Z^b$ はそれぞれ $-C(R^3)=$ または、 $-N=$ を表す。ただし $Z^a$ 、 $Z^b$ のいずれかは、 $-N=$ であり、他方は $-C(R^3)=$ である。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引基を表し、かつ $R^1$ と $R^2$ の $\sigma_p$ 値の和は0.65以上である。 $R^3$ は水素原子または置換基を表す。 $X$ は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ または、 $X$ の基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合して単重合体もしくは共重合体を形成してもよい。

一般式〔C-1〕

【化1】



【選択図】 選択図 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社